Zur Kenntnis des Verlaufs chem. Reaktionen in Krystallen
Versuche an Kupferverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Max Lüthi

von Rüderswil

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Zur Kenntnis des Verlaufs chem. Reaktionen in Krystallen
Versuche an Kupferverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Max Lüthi

von Rüderswil

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angenommen.

Bern, den 22. Nov. 1928.

Der Dekan:
sig. Prof. *S. Mauderli.*

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Kohlschütter*, für die Anregung und Förderung, die er mir jederzeit zuteil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quintus.

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen Versuche an Kupferverbindungen.

I. Einleitung.

Unter den topochemischen Reaktionen, deren allgemeinstes Merkmal darin liegt, dass sie irgendwie „örtlich gebunden" verlaufen, lässt sich ein grosser Teil als Molekular-Prozesse, die sich in einem krystallinen Kraftfelde abspielen, definieren. Ein besonderer und zugleich extremer Fall dieser Art ist gegeben, wenn eine Reaktion im einheitlichen Krystall und allein mit seinem Material vor sich geht. Denn das Charakteristische des Zustandes, der hier die Bedingungen gibt, ist, dass die reagierenden Bestandteile sämtlich dicht gedrängt in bestimmten, richtungsweise verschiedenen Abständen angeordnet sind und daher chemische Vorgänge so gut wie Phasenbildungen nach allen Seiten unter dem

Zwange gerichteter und richtender Kräfte stehen, die einerseits einen die Reaktion leitenden, anderseits auf das Erzeugnis wirkenden Einfluss voraussehen lassen.

Ersteres kann z. B. darin zu Tage treten, dass eine Reaktion nach bestimmten Richtungen in den Krystall eindringt (etwa beim Zerfall der Substanz in ausschliesslich gasförmige Produkte); letzteres wird sich besonders dann auswirken und — u. U. in Verbindung mit der vorgenannten Erscheinung — bemerkbar machen, wenn bei der Reaktion abermals fester Stoff entsteht. Denn dann werden die die Phasenbildung bedingenden Kräfte des neuen Stoffes und die sonstigen Reaktionsumstände in Wechselwirkung mit den durch die Gitterordnung des Ausgangsstoffes gegebenen Kräften und Raumverhältnissen treten, — also vor allem die morphologische Gestaltung des Produktes, seine Verteilungs- und Aggregationsart, beeinflusst werden. Es ist aber durchaus im Auge zu behalten, dass auch schon die Bildung sonst nicht oder nur schwer zustande kommender Molekelverbände erleichtert und besondere Reaktionsweisen der Krystallkomponenten veranlasst werden können.

Wir beschäftigen uns im Folgenden mit Fällen, in denen eine Neubildung fester Stoffe durch chemischen Abbau krystalliner Substanzen oder eine Reaktion zwischen Komponenten, die als feinbauliche Bestandteile im Krystall vorhanden sind, ohne Zutritt äusserer Agentien stattfindet. Die Fragen, von denen wir ausgingen und für die wir einiges Anschauungsmaterial gewinnen wollten, waren:

Lassen sich bei topochemischen Reaktionen dieser Art Erscheinungen beobachten, die auf einen Einfluss des krystallinen Zustandes oder spezieller krystallographischer Verhältnisse für den Verlauf der Reaktion und für die Stoffbildung in chemischer und morphologischer Hinsicht hinweisen? — Ergeben sich aus ihnen Anhaltspunkte über den Mechanismus spezieller topochemischer Reaktionen und die Besonderheit von solchen überhaupt? —

Chemischer Ab- und Umbau krystalliner Substanzen kann vor sich gehen, ohne dass völlige Zerstörung des Krystallgebäudes eintritt, oder im vollständigen Zusammenbruch einer Gitterordnung und im Neubau einer anderen innerhalb des ursprünglichen Krystalls bestehen, ohne dass der stoffliche Bestand des letzteren verändert wird. Für ersteres sind namentlich von *Rinne* instruktive Beispiele beigebracht worden, in denen der Gang der innerkrystallischen Reaktion sich optisch verfolgen liess; als einen Fall letzterer Art hat *H. W. Kohlschütter*[1]) den Übergang vom gelben zum roten Quecksilberjodid studiert.

Bei den folgenden Versuchen wurden in erster Linie Reaktionen ins Auge gefasst, bei denen krystallisierte Verbindungen sich unter Aus-

[1]) Kolloidchem. Beihefte **24**, 315 (1927).

tritt von Materie durch Wärmezufuhr zersetzen; nur zur Ergänzung wurde in einzelnen Fällen auch ein Angriff durch Verminderung äusseren Drucks herangezogen. Die Analogie zwischen polymorphen Übergängen und Veränderungen, die eintreten, wenn ein fester Körper einen flüssigen oder gasförmigen Bestandteil verliert, ist aber, seit *Frankenheim* vor langer Zeit auf sie hingewiesen hat, geläufig; man wird daher die Erfahrungen bei blosser Krystallumwandlung und bei den hier betrachteten Vorgängen wechselseitig nutzbar zu machen suchen.

Beeinflussungen solcher Reaktionen durch krystallographische Verhältnisse des Ausgangskörpers können sich vor allem auf doppelte Weise offenbaren:

1. in der Ausbildung begrenzter und orientierter Zersetzungsfiguren, die äusserlich mitunter an die mit flüssigen Reagentien erzielbaren Ätzgruben erinnern, aber im Inneren durch Neubildungen in regelmässiger Gestaltung ausgefüllt sind;

2. darin, dass die zurückbleibenden festen Zersetzungsprodukte in dispersen Bildungsformen auftreten, deren Beschaffenheit vom Ausgangsstoff bestimmt wird.

Beide Erscheinungen treten durch die Raumgittervorstellungen zwanglos in einen Zusammenhang. Denn denkt man sich das ganze Gitter in grösseren Partien gleichzeitig oder auch nur in rascher zusammenhängender Ausbreitung zusammenbrechend, so kann man sich den neuen Stoff vorübergehend in molekularer Aufteilung, d. h. in einem Zustande der Amorphie oder dem eines „Pseudogases", wie wir uns früher ausdrückten, vorstellen, worin die Sammlung zur Phase alsbald in im Mittel gleichen und — wegen der starken Annäherung der Teilchen — kleinen Raumbezirken zu primären und sekundären Aggregaten erfolgt: es entsteht ein disperser Körper von gleichmässiger, für den Ausgangszustand die Bedingungen und Begleitumstände der Zersetzung charakteristischer Ausbildungsart. Bei vorsichtiger allmählicher Zerstörung des Krystalls dagegen werden sich Anfangsstadien des Zusammenbruchs häufig in einzelnen kleinen Bezirken auf den Flächen oder auch mehr oder minder tief im Innern in Gestalt von Zersetzungsfiguren zeigen, wobei u. U. noch hinzukommt, dass die Reaktion an bevorzugten Krystallteilen (Kanten, Ecken, Störungsstellen) ansetzt.

Bildungsformen der erstgenannten Entstehungsweise sind im hiesigen Institut und seither auch sonst vielfach studiert worden; ebenso ist die letztere Erscheinung, speziell in der Form der Hydratverwitterung schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). Für beides hat

[1]) Die Bevorzugung von Kanten und Ecken bei topochemischen Reaktionen haben neuerdings *Schwab* und *Pietsch* an zahlreichen Beispielen verfolgt und als Beweis einer „Adlineation" von Reaktionen an Festkörpern benutzt, für welche von ihnen eine Theorie entwickelt wurde. (Vgl. Z. El. Ch. **35**, 573 (1925); Z. physikal. Ch. [B] **5**, 1 (1929)).

Wir gehen hier auf diese Versuche absichtlich nicht ein, weil wir bald Gelegenheit haben werden, auf sie Bezug zu nehmen. Sie vorläufig beiseite zu lassen, obwohl sie

man sich indessen im allg. an das Ergebnis des Umwandlungsprozesses einer Krystallart gehalten, indem vor allem die Eigenschaften der dispersen Produkte, bzw. die Form und die Orientierung der Figuren ins Auge gefasst wurden; den eigentlichen räumlichen Verlauf der Reaktionen in Krystallen zu verfolgen, hat man sich weniger bemüht.

Immerhin konnte der Umwandlungsvorgang $HgJ_{2\,gelb} \rightarrow HgJ_{2\,rot}$ (l. c.) genügend unmittelbar beobachtet werden, um erkennen zu lassen, dass und wie er von den Gitterkräften oder der Gitterordnung gewissermassen „geführt" wird, denn die Reaktion folgt bestimmten krystallographischen Richtungen und wird von der Ausbildungsart des Krystalls beeinflusst. — Ein anderes schönes Beispiel, das zeigt, wie eine gerichtete topochemische Reaktion in Krystallen auch der quantitativen und theoretischen Behandlung zugänglich gemacht werden kann, haben nach dem vorläufigen Abschluss unserer Versuche *Hume* und *Colvin* in der Entwässerung von Kaliumbioxalat-hydrat beigebracht[1]).

Die Vermehrung solcher Beobachtungen ist erwünscht für einen Einblick in die Kinetik und den Mechanismus topochemischer Reaktionen. Wir waren daher bestrebt, an vergleichbarem Material Auswirkungen des krystallinen Zustandes in ihrem Zusammenhang mit bestimmten chemischen Vorgängen kennen zu lernen. Dabei mussten wir uns darauf beschränken, zunächst einmal in einer Reihe von Fällen den Gang der Reaktion im Krystall und den Gestaltungsprozess des aus ihr hervorgehenden Stoffes zu beobachten, wenn wir auch hofften, schon hieraus Einiges über die Reaktionsweise der in Form feinbaulicher Krystallbestandteile vorliegenden Materie zu erfahren.

II. Frühere Beobachtungen.

Die ältere Literatur über derartige Reaktionen in Krystallen, in der sich viele gute Beobachtungen und anschauliche Beschreibungen finden, ist von *O. Lehmann*[2]) zusammengestellt worden; sie betrifft hauptsächlich die Verwitterung von Salzhydraten.

Aus ihr soll eine Untersuchung von *C. Pape*[3]), obwohl sie für abgetan gilt, nicht unerwähnt gelassen werden. Es wird darin unternommen, die Verwitterungsfiguren allgemeingültig auf ein System von „chemischen" Achsen zurückzuführen. *Pape* erwartete, dass diese Regelmässigkeit sich überall da wiederfinden werde, „wo von einer krystallisierten chemischen Verbindung ein Bestandteil durch irgendwelche gleichmässige und konstant wirkende Ursache, mag sie nun Wärme oder sonst etwas sein, getrennt wird", und hielt für möglich, „dass jeder chemische Angriff einer krystallisierten Substanz, einerlei

---

anscheinend analoge Erscheinungen betreffen und auch wirklich in gewissen Beziehungen zu unseren Versuchen stehen, ist gerechtfertigt, weil sie nicht nur unter anderen Gesichtspunkten, sondern auch unter grundsätzlich anderen Bedingungen ausgeführt sind, da es sich dort um Vorgänge handelt, die durch ein äusseres Reaktionsmedium veranlasst werden, nicht um innerkrystallische Reaktionen. Die Erscheinungen kommen auf anderem Wege zustande und sind daher von anderer Art. Tatsächlich wurden auch „Adlineationseffekte" der von *Schwab* und *Pietsch* beschriebenen Art bei unseren Versuchen nur ganz untergeordnet und sekundär beobachtet.

[1]) Proc. Roy. Soc. A. **125**, 635 (1929).

[2]) Molekularphysik II, 43 (1889).

[3]) Pogg. Ann. **124**, 329 (1865); **125**, 513 (1865).

ob ein Bestandteil zurückbleibt oder nicht, oder ob ein Körper neu hinzutritt, nach Grösse und Richtung ein ganz ähnliches vom Krystallsystem abhängiges Gesetz befolgt."

In der Folgezeit sind gegen die Behauptung, dass die Verwitterungsflecke stets einer Ellipse entsprechen, die aus einem „Verwitterungsellipsoid" ableitbar sei, — zuerst von *Blasius*, Z. Kryst. **10**, 221 (1885), zuletzt wohl von *Gaubert*, Bull. Soc. franç. Minéral., **24**, 476 (1901) — viele abweichende Befunde geltend gemacht worden, und dasselbe gilt für die Vermutung von *Exner* sowie *Schrauf*, dass ihr Auftreten auf bestimmten Flächen mit der Spaltbarkeit in Beziehung sei, ebenso wie für die von *Sohnke*, dass es mit der Wärmeleitung zusammenhänge.

Das braucht indessen nicht zu bedeuten, dass die Beobachtungen, auf die sich jene Meinungen stützten, gänzlich unrichtig waren, oder die zu ihrer Deutung herangezogenen Faktoren überhaupt keine Rolle spielen. Die Erscheinungen der Krystallreaktionen sind fast in jedem Einzelfalle komplexer, als dass sie durch eine einzige Gesetzmässigkeit beschrieben werden können.

Es ist daher auch sicher nicht dasselbe, ob ein Hydrat durch Erwärmung an der Luft, wie bei *Pape*, oder im Exsikkator bzw. durch Behandeln mit einer Wasser entziehenden Flüssigkeit, wie bei *Blasius* und anderen, zersetzt wird. Elliptische Figuren werden bei der Verwitterung an der Luft tatsächlich vielfach beobachtet, aber sie kommen durch ein Zusammenwirken verschiedener Umstände zustande, und die Ansicht, dass sich in ihnen auf ein rechtwinkliges Achsensystem beziehbare Krystalleigenschaften äussern, ist heute natürlich überholt.

Schon in jenen alten Arbeiten deuten manche beiläufige Bemerkungen an, dass die Ausbildung von Zersetzungsfiguren einerseits vom Ausgangskrystall, anderseits von Eigenschaften des Produktes bestimmt wird. Eine ausführliche Untersuchung dieser Tatsache für ein einzelnes Objekt bietet eine Arbeit von *Grengg*[1]) über Entwässerungsfiguren am Gips, in welcher versucht wird, die Abhängigkeit der äusseren Form der Figuren von den Umständen aufzuklären, und namentlich auch die Substanz und die Bildungsbedingungen der zierlichen Bildungen, die oft das Innere der Brennflecke füllen, Beachtung finden. Es zeigt sich, dass 1. die Zersetzung der Gipskrystalle in sehr bestimmter Weise von Krystallrichtungen geleitet, 2. auch die Anordnung und Gestaltung der durch Wasserabgabe entstehenden Verbindungen von den krystallographischen Verhältnissen des ursprünglichen Krystalls mitbestimmt wird, dass sie aber auch ihr eigenes Krystallisations- und Aggregationsvermögen betätigen. Daneben tritt sehr deutlich der zusammengesetzte Mechanismus der Vorgänge in dem Einfluss hervor, den sekundäre, aber zwangsläufig mit der Reaktion verbundene Umstände auf die morphologischen Erscheinungen haben, sodass der Fall einen lehrreichen Beitrag zum Problem der „organisierten Stoffbildung" liefert.

Wir geben 2 Tafeln der Arbeit von *Grengg* verkleinert wieder, weil sie eine gute Anschauung von dem allgemeinen Charakter der in Frage stehenden Erscheinungen vermitteln (vgl. S. 983).

Mit einigen weiteren Substanzen hat *Gaubert*[2]) Versuche angestellt, und ein zahlreiche Stoffe und Erscheinungen umfassendes Material über Zersetzungsfiguren auf der Oberfläche von Salzhydratkrystallen hat

[1]) Z. Kryst. **55**, 1 (1915). [2]) L. c.

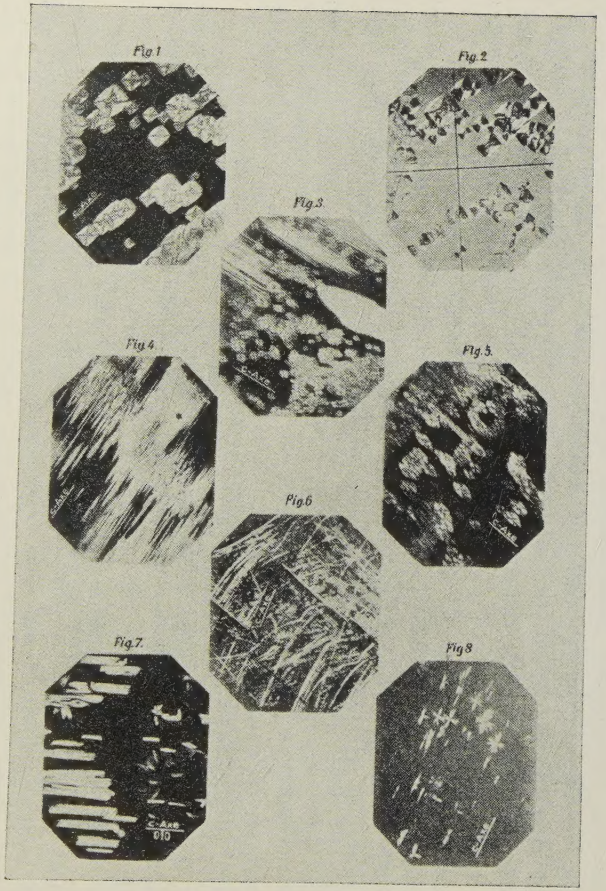

Fig. 1 (nach *Grengg*).

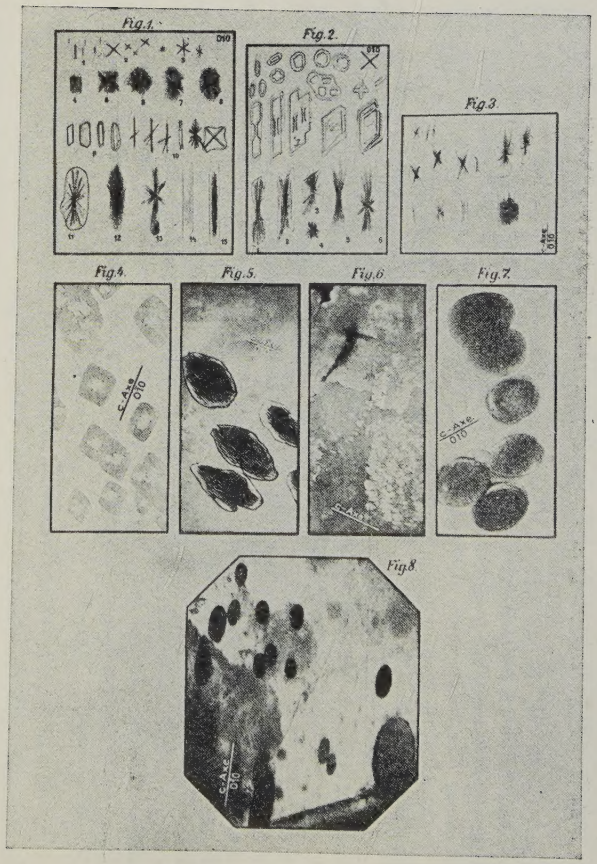

Fig. 2 (nach *Grengg*).

Gaudefroy[1]) zusammengebracht, der sich verschiedener Methoden der Entwässerung bediente und eine Klassifikation der Figuren nach ihrer äusseren Form und inneren Struktur vornahm, jedoch den Mechanismus ihrer Bildung nicht klar stellte, obwohl er ihm Beachtung schenkte.

Da die Zersetzungsfiguren vielfach ausgesprochen stoffspezifisch sind, ist aber die Komplexität der Phänomene als etwas, das in seiner Ganzheit zu betrachten ist, von besonderem Interesse.

Die regelmässige Gestalt der Ausfüllungen von Oberflächenfiguren macht die typische Dispersität vollständig umgewandelter Krystalle verständlich: das Zersetzungsprodukt ist gewissermassen die Summe räumlich ähnlicher Reaktionseinheiten im Inneren.

Recht anschaulich wird dies durch Beobachtungen von *Rinne*[2]) über den Vorgang des Kalkbrennens am einheitlichen Calcitkrystall in Verbindung mit Versuchen von *Feitknecht*[3]) über Brennprodukte aus verschiedenen krystallisierten Calciumverbindungen. Die Brennfiguren *Rinne's* zeigen die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Gitterordnung unverkennbar; anderseits wird deren Einfluss auf die Beschaffenheit des dispersen [CaO], das bei vollständiger Durchführung des Brennprozesses entsteht, durch die Untersuchung von *Feitknecht* ins Licht gerückt. So wird für einen konkreten Fall der unmittelbare Zusammenhang zwischen den beiden Äusserungen eines Einflusses des Krystallbaues bei topochemischen Reaktionen dargetan.

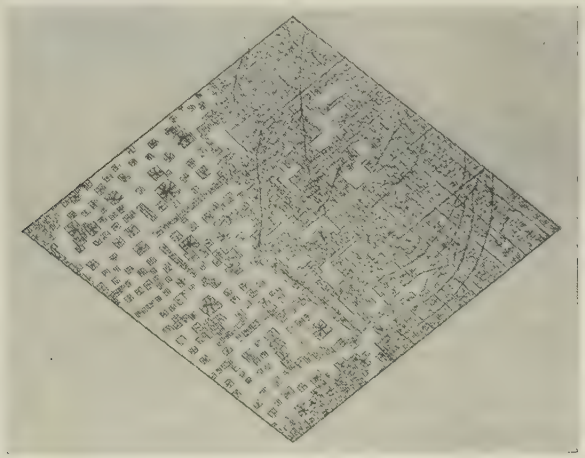

Fig. 3 (Skizze nach *Rinne*).

[1]) Bull. Soc. franç. Minéral. **42**, 284 (1919).
[2]) Festschrift f. *V. Goldschmidt*, Heidelberg 1927.
[3]) Helv. **6**, 337 (1923).

Rinne macht für den molekularen Mechanismus der Reaktion im $CaCO_3$-Krystall, im Hinblick darauf, dass $Ca^{\cdot\cdot}$ und CO_3'' als Feinbauelemente die Gitterplätze besetzen, plausibel, dass der Vorgang sich nicht nach dem Schema

$$[CaO \cdot CO_2] \rightarrow [CaO] + CO_2,$$

wie er gewöhnlich aufgefasst wird, sondern nach

$$[Ca^{\cdot\cdot} + CO_3''] \rightarrow [CaO] + CO_2$$

abspielt. Derartige Betrachtungen erscheinen bei genauerer Kenntnis der Gitter- und Gruppenstrukturen durchaus zulässig und können die Anschauungen über die Reaktionsweisen der Stoffe sehr erweitern. Bei unseren Versuchen wurden sie vereinzelt in Fällen angewendet, die wenigstens die Möglichkeit und Richtung ihres Ausbaus andeuten.

III. Das Untersuchungsmaterial.

Unser Versuchsmaterial wurde zunächst etwas willkürlich ausgesucht; bestimmend für die Wahl war, dass mikroskopische Beobachtungen an erhitzten Einkrystallen vorgenommen werden sollten. Infolgedessen wurde Ausschau nach Stoffen gehalten, die einerseits gut krystallisierbar und handhabbar sind und an denen anderseits ein Reaktionsvorgang leicht hervorgerufen werden kann und kontrastreich zum Vorschein kommt. Unter solchen Gesichtspunkten schienen die farbigen Kupfersalze geeignete Objekte abzugeben, zumal sie ausserdem die Möglichkeit einer weitgehenden Variation in der Natur der Verbindungen boten, während diese doch durch Zugehörigkeit zum gleichen Element von vornherein in einem gewissen Zusammenhang bleiben. — Hinzu kam, dass uns von anderen Untersuchungen her präparative Erfahrungen und unmittelbar geeignetes Material zur Verfügung stand; dies aber war wertvoll, weil sich im Laufe der Arbeit ergab, dass an die Beschaffenheit der Untersuchungsobjekte ziemliche Anforderungen gestellt werden müssen.

Die Individuen vieler an sich brauchbar scheinender Substanzen wiesen bei stärkerer Vergrösserung sichtbare Störungsstellen im Inneren und Unebenheiten auf den Flächen auf. Wir erfuhren auch die Bedeutung des schon von *Pape* gegebenen Hinweises, dass Krystalle für Zersetzungsbeobachtungen ebenso sorgfältig wie für krystallographische Bestimmungen getrocknet werden müssen: offensichtlich gehen von eingetrockneten Lösungstropfen Keimwirkungen aus, welche die Reaktion vorzeitig auslösen und in zufällige Richtungen drängen. — Dass Verletzungen guter Krystalle dieselbe Wirkung haben, ist seit *Faraday* wohlbekannt.

Oft bestätigt wurde auch die Erfahrung, dass nicht nur Mischkrystalle wesentlich weniger leicht verwittern als die der Komponenten, sondern ebenso Krystalle, die in ihr Gitter nichtisomorphe Fremdstoffe aufgenommen haben. Ein gutes Beispiel hierfür bietet das Calciumcarbonat-hexahydrat, dessen Stabilisierung durch kleine Gehalte an Kupfersalz bzw. organischer Substanz *Kohlschütter* und *Egg*[1]) qualitativ gezeigt, *Topley* und *Hume*[2]) messend verfolgt haben. Ausser der Verzögerung des Zerfalls lässt sich in solchen Fällen vielfach eine „Ablenkung" der Reaktion im Krystall und eine Beeinflussung des Reaktionsprodukts beobachten. Infolgedessen ist natürlich auch der Reinheitsgrad einer Substanz u. U. von grossem Einfluss auf das Verhalten.

---

[1]) Helv. **8**, 703 (1920).

[2]) Proc. Roy. Soc. A **120**, 211 (1928). — (Proc. Leeds Phil. Soc. 1927.)

Am besten konnten wir im allgemeinen mit Krystallen von 0,2 bis 0,8 mm Durchmesser arbeiten, die entweder durch vorsichtige Siebung aus einem grösseren Quantum sorgfältig krystallisierten Materials herausfraktioniert oder direkt auf kleinen Glasplatten zur Abscheidung gebracht wurden. Unter 10—20 Individuen, die gleichzeitig behandelt und beobachtet wurden, fanden sich dann fast immer einige, die einwandfrei waren. Bei kleineren Individuen macht sich der Einfluss von Störungsstoffen stärker geltend, grössere zeigen leichter „triviale" Störungsstellen im Innern und ungleichmässige Ausbildung der Flächen, doch haben wir gelegentlich auch an Einkrystallen bis 0,5—0,8 cm beobachtet. — Für Versuche ungeeignet sind natürlich schliesslich auch Substanzen, die man zwar gut krystallisiert erhält, die aber ehe oder während die innerkrystallische Reaktion stattfindet, ihren Zustand ändern, z. B. beim Erwärmen direkt oder „im Krystallwasser" schmelzen und dergleichen.

Die Durchführung der Versuche verursachte so durch die Vorbereitung des Materials mehr Mühe, als nach der Einfachheit des Planes und des Beobachtungsverfahrens zu erwarten war.

IV. Arbeitsweise.

Zur Hervorrufung der Reaktionen wurden die Salze je nach ihrem durch Vorversuche ermittelten Verhalten auf verschiedene Weise erhitzt und entweder unmittelbar während des Erhitzens oder in Pausen desselben sorgfältig mikroskopiert.

Im ersteren Falle wurde ein elektrischer Heizapparat auf der Mikroskop-platte verwendet, der Temperaturen bis ca. 200° zu erreichen gestattete: Eine starke Kupferplatte mit einem Loch über der Öffnung des Objekttisches ragte aus dem eigentlichen Heizkörper heraus; auf sie kam das Objektglas mit den isoliert aufgestreuten Krystallen zu liegen. Der sich hier bisweilen geltend machende Misstand, dass die im Gesichtsfeld liegende Stelle nicht direkt erhitzt wurde, konnte in gewissen Fällen mit Erfolg durch Benutzung von Objektträgern aus dem besser wärmeleitenden Quarz eingeschränkt werden.

Eine etwas andere Art der Erhitzung unter Verwendung desselben Heizapparates war auf folgende Weise möglich: Die Kupferplatte wurde mit einem dünnen nach aussen isolierten Kupferblech umwickelt, das eng der Platte anlag und oben und unten die Öffnung für die Beleuchtung frei liess. Zwischen Platte und Mantel wurden an dieser Stelle Deckgläschen eingeschoben, so dass man einen geschlossenen Mikroskopierofen erhielt; das zu untersuchende Material wurde auf dünnen Glasplättchen eingebracht.

Dem unerwünschten Zustand, dass die Temperatur an der Erhitzungsstelle schwer direkt zu messen war, begegneten wir dadurch, dass wir Krystalle von Substanzen mit definiertem Schmelzpunkt entweder dicht neben das Untersuchungsobjekt brachten, also gewissermassen die technische Methode der Temperaturbestimmung mit Sinterkegeln in die Mikroarbeit übertrugen, oder den Heizeffekt mit ihrer Hilfe feststellten, indem eine Kurve aufgenommen wurde, aus der sich entnehmen liess, welche Temperatur in bestimmter Zeit nach dem Anheizen mit bestimmter Stromstärke erreicht war.

Zuletzt konnten wir uns auch des neuerdings von den Optischen Werken *C. Reichert* zur Schmelzpunktbestimmung konstruierten Apparates bedienen, bei dem ein Kondensor erhitzt und die Temperatur unmittelbar abgelesen wird.

Substanzen, die sich erst oberhalb 200° zersetzen, wurden in einem grösseren Ofen oder Heizkasten auf gemessene Temperaturen gebracht, wobei die Krystalle in solcher Art eingeführt wurden, dass dieselben Individuen vor und nach der Erhitzung zu beobachten waren.

V. Versuche.

A. Entwässerung von Aquosalzen.

Ältere und neuere Versuche über innerkrystallische Reaktionen wurden, soweit sie die hier in Betracht gezogenen Erscheinungen betrafen, hauptsächlich an Salzhydraten ausgeführt. Wir haben daher Anschluss an sie gesucht und im Bereich der Kupferverbindungen boten sich dann natürlich der Vitriol und die Sulfatdoppelsalze vom Typus des Schönits als nächstliegende Objekte dar.

Mit dem Kupfervitriol haben fast alle Forscher, die sich in grösserem Umfange mit Zersetzungsvorgängen fester Körper befasst haben, gearbeitet. Er hat seine Rolle gespielt bei der Ermittlung der Gesetze des Gleichgewichts und der Kinetik heterogener Reaktionen und anderseits — seit *Mendelejeff* und *Werner* — bei der Entwicklung der Koordinationslehre, die in der heutigen Krystallochemie eine so weitgehende Bestätigung und Vervollkommnung erfahren hat. Die Konstitutionschemie stellt ihn als einen Prototyp der Aquo-koordinationskomplexe hin; unter Gesichtspunkten der Krystallphysik, wie sie *Hund* zur Anwendung gebracht hat, wird man dementsprechend für den Vitriolkrystall ein „Koordinationsgitter" annehmen. Mit alledem aber sind Beziehungen bezeichnet, die bei dem von uns ins Auge gefassten Gegenstande Berücksichtigung verlangen.

Wie der Vitriol sind wohl auch Aquosalze von der Art des Schönits $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und des Chlorids $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ zu betrachten, die wir daher bei der Besprechung ihm anreihen, während andere Hydrate, die im folgenden behandelt werden, wie wir glauben, sachgemässer mit anderen Verbindungsklassen zusammengeordnet werden.

Bei Durchsicht der früheren Beobachtungen, speziell über *Zersetzungsfiguren am Kupfervitriol*, fällt nun auf, wie verschieden die Effekte beschrieben werden, obwohl sie meist ausgeprägt befunden und sicher nicht nur nach einem zufälligen Einzelfall geschildert wurden. Wir selbst haben unter Bedingungen, die wir nach sonstigen Angaben gewählt und auf unsere Weise eingehalten haben, vollkommen reproduzierbar immer die gleichen Erscheinungen bekommen. Sie entsprachen teilweise auch unverkennbar dem, was andere Beobachter gefunden, wichen aber andernteils doch einigermassen davon ab, sofern wir uns nach den Beschreibungen das richtige Bild gemacht haben[1]).

Dieser Sachverhalt ist schon recht wesentlich, denn er ist nach vielen Erfahrungen dahin zu beurteilen, dass die Zersetzungsprodukte, die in Gestalt umrandeter, im Innern spezifisch strukturierter und gegliederter Gebilde erhalten werden, nach der Art von „Bildungsformen" aus dem Zusammenwirken verschiedener physikalischer und chemischer Faktoren hervorgehen. Der einzelne Faktor hängt relativ empfindlich von den Bedingungen ab; infolgedessen tritt mit einer bei

[1]) Nur *Gaudefroy* gibt zwei wenig gute Abbildungen: In der einen erkennen wir eigene Beobachtungen wieder, die andere ist für die uns interessierenden Erscheinungen zu undeutlich und bezieht sich ausserdem auf eine andere Entwässerungsmethode.

verschiedenen Beobachtern fast unvermeidlichen Verschiebung derselben auch eine solche des Gesamteffektes auf. Tatsächlich hält es nicht schwer unter gleichen allgemeinen Bedingungen derartige Änderungen hervorzurufen und sie auf Umstände zurückzuführen, die gewiss vielfach nicht beachtenswert erschienen sind, — z. B. die Grösse der Objekte, ihre gehäufte oder isolierte Lagerung, die Geschwindigkeit und die Art des Entzugs sowie der Abführung des Wassers. Diese Erfahrungen haben zum Teil ihren Grund darin, dass bei wasserreichen Hydraten die Wasserabgabe in Stufen erfolgen kann, und dies wieder hat Folgen für die Erscheinungen nicht nur weil als Endprodukte u. U. verschiedene Körper vorliegen, sondern schon weil während der Reaktion vorübergehende Rückbildungen von Substanzteilen und gegenseitige Beeinflussungen stattfinden können, die die Ausbildungs- und Aggregationsweise differenzieren, selbst wenn schliesslich die gleiche Verbindung vorhanden ist. Der Umstand, dass es sich um topochemische Reaktionen handelt, die erfahrungsgemäss besonders empfindlich auf derartige Einflüsse ansprechen, spielt hierbei keine geringe Rolle.

Wenn wir daher im Folgenden verhältnismässig kurz über die Vorgänge bei den gewöhnlichsten Kupfersalzen hinweggehen, so geschieht das nicht, weil die Verhältnisse dort am einfachsten sind, sondern weil sie sich als besonders kompliziert erweisen. Ihre nähere Verfolgung rückt sie in andere Zusammenhänge als zunächst untersucht werden sollten, weswegen wir erst später ausführlicher darauf zurückkommen.

Von vornherein bleibt indessen auch hier beachtenswert, dass die Effekte stets eine gewisse Geschlossenheit zeigen: es treten räumlich abgegrenzte, in sich in bestimmter Weise unterteilte Figuren auf, und diese entsprechen nur wenigen Typen, die wohl eine gewisse Variationsbreite und Übergänge aufweisen, aber sich nicht kontinuierlich einander angleichen. Hierin machen sich Wirkungen des krystallinen Feldes geltend, in welchem die Vorgänge sich abspielen, so dass sich auch aus den Sekundär- und Folgeerscheinungen, welche die unmittelbare Beobachtung beherrschen, doch noch Anzeichen dafür ergeben, wie die Reaktionen in Krystallen ansetzen, ihren Weg nehmen und zusammengehalten werden. Derartige Feststellungen hat man dann aber auch da im Auge zu behalten, wo die Einzelheiten des Reaktionsverlaufs in der vollständigen Zerstörung des ursprünglichen Zustandes untergehen: Sie werden wichtig für die Kinetik und die Beurteilung der Teilvorgänge einer in ihrem Gesamtablauf verfolgten Reaktion.

Gemäss den vorstehenden Bemerkungen weisen wir hier nur an der Hand einiger Abbildungen auf Beobachtungen hin, die jene vom krystallinen Reaktionsraum bedingten Wirkungen illustrieren.

1. Kupfersulfat. [$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$].

Die triklin-pinakoidalen Krystalle waren in zwei Ausbildungsarten zur Verfügung:

A. Gleichzeitig auskrystallisiertes Material, fraktioniert gesiebt; kleine Einzelkrystalle und Aggregate aus wenigen Individuen von rhomboederartigem Habitus mit

relativ wenigen, glatten Flächen, 0,5—0,7 und 0,3—0,5 mm in den Diagonalen. Die grössten Flächen, „Prismenflächen", der vertikalen Zone (⊥ *c*-Achse) angehörig (110) oder (100); schmale Endflächen (111).

B. Langsam gezüchtete grössere Krystalle 0,3—0,6 cm (0,1—0,2 g): flächenreichere Formen, teilweise ausgesprochen tafelig ∥ *c*-Achse, glatte Flächen, mitunter gestreift; einzelne Individuen kurz prismatisch mit grosser Endfläche, „Basis" (111).— Individuen beider Arten wurden vielfach gleichzeitig behandelt.

Bei langsamer Erhitzung auf der Heizplatte oder im Heizkasten treten bei ca. 50° vereinzelte Punkte, unregelmässig verteilt, zuerst auf den Flächen der Vertikalzone auf, die sich bei gleichbleibender Temperatur rasch in zweifacher Art entwickeln können:

1. zu kreisrunden weissen „Pusteln", von zentralen Sprüngen durchsetzt, aus splitterigem dispersem Material bestehend, teils in den Krystall eingenarbt, teils aus der Fläche heraustretend und abbröckelnd, bei Dunkelstellung des Krystalls zwischen + Nicols schmale helle Linie längs des Randes;

2. zu langgestreckten elliptischen „Flecken" mit nicht ganz regelmässiger Umrandung. Diese liegen alle in der Hauptsache parallel der c-Achse und sind von diagonalen Sprüngen durchsetzt, die im Keimpunkte zusammenlaufen oder durch einen gradlinigen in der Längsachse laufenden Spalt in Verbindung gesetzt sind. Ihr Füllmaterial ist kreidiger als das der Pusteln, aber oft strahlig geordnet.

Pusteln und Flecke entstehen auf den Endflächen deutlich schwieriger; dagegen greifen auf Flächen der vertikalen Zone beginnende Figuren auf die Endflächen unter Vervollständigung ihrer normalen Gestalt über. — Eine Bevorzugung der Kanten beim Angriff findet nicht statt; auch wo Figuren dicht an Kanten zu liegen scheinen, sind sie von ihnen noch durch einen freien Streifen getrennt. — Auf den Flächen, mit denen der Krystall aufliegt, entwickeln sich die Flecke schneller; durch unangegriffene Flächenteile hindurch sieht man, dass sich die Oberflächenfiguren als geschlossene abgerundete Gebilde in der Krystallmasse fortsetzen. — Sie wachsen nur bis zu einer gewissen Grösse; beim Weitererhitzen treten immer neue Pusteln und Flecke auf, die sich allmählich so dicht nebeneinander lagern, dass die Unterteilung in Reaktionsräume nicht mehr auffällig ist; sie bleibt aber oft lange erkennbar.

Auf Fig. 4 (Tafel I) sind die beschriebenen Erscheinungen deutlich zu sehen; Fig. 5 stellt ein Detail aus ersterer dar.

„Pusteln" und „Flecke" sind von einander unabhängige Entwicklungsformen des Angriffs, wie in Fig. 6 schön hervortritt: Die ersteren wachsen sich nicht zu Flecken aus; die Ausbreitung der letzteren umgeht vorher gebildete „Pusteln" ohne wesentliche Ablenkung.

Auf den kleinen Krystallen des Materials A entstanden schneller und zahlreicher Pusteln als längliche Flecke unter Bedingungen, wo auf den grossen Krystallen B beide zu beobachten waren. Dafür konnte man bei vorsichtigem Arbeiten auf A die Pustelbildung von Anfang an verfolgen: sie beginnt damit, dass sich um einen Punkt — besonders im polarisierten Licht erkennbar — ein kreisförmiger Fleck abhebt; in ihm treten dann kleine zentrale Risse auf, und schliesslich blättert die Fläche vom Zentrum her auf.

Die Bildung der länglichen Figuren wird — auch auf dem Material A — erleichtert, wenn die Krystalle durch ganz kurzes Verweilen im Vakuum über Phosphorpentoxyd hierfür „aktiviert" werden.

Bei mehrstündiger Einwirkung des Vakuums zeigen sich auf den Flächen der Vertikalzone sehr charakteristische Angriffsstellen mit deutlichen Beziehungen zum triklinen Krystallbau: längliche unregelmässige Flecke bis schärfer umrandete viereckige Figuren mit einer Vierfelderteilung, alle in der Längsrichtung parallel den vertikalen Kanten und faserig strukturiert. Sie erscheinen als blassblauer, opaker Anflug im auffallenden, als bräunliche Schicht im durchfallenden Licht und hellen zwischen Nicols auf, wenn der Krystall in Dunkelstellung, sind dunkel, wenn er hell ist. — Die allgemeine Orientierungsrichtung des Materials ist auf Fig. 7 an einem langsamer über Schwefelsäure entwässerten Krystall zu überblicken: die Figuren haben eine lange Rippe (den vertikalen Kanten parallel) und eine oder zwei schräg dazu liegende. Dieselben Richtungen deuten sich ganz scharf schon in den ersten Angriffsstellen als feine Linien an.

Wird ein eben in dieser Weise angegriffener Krystall erhitzt, so setzt ausschliesslich an solchen Stellen die Entwicklung der langgestreckten Flecke an; die ersten Figuren gehen dabei in den letzteren unter, treten aber in deren Mitte als Aufbruchsrisse noch wieder hervor (Fig. 9). — Wird umgekehrt ein Krystall, auf dem es eben zur Pustel- oder Fleckenbildung gekommen, ins Vakuum gebracht, so läuft der Angriff von diesen aus auf der Krystallfläche in der bevorzugten Richtung weiter (Fig. 8).

Es scheint ziemlich sicher, dass es sich bei den durch Verminderung des Wasserdampfdruckes bei gewöhnlicher Temperatur hervorgerufenen Figuren nicht ausschliesslich um die Gangspuren der Entwässerungsreaktion handelt, sondern dass das austretende Wasser in die Vorgänge eingreift, indem es als Adsorptions- oder Flüssigkeitsschicht eine Art „Kriecheffekt" verursacht, bei dem der Forttransport von gelöstem, bzw. die Ablagerung von wieder ausgeschiedenem Material durch die Gitterstruktur des ursprünglichen Krystalls gelenkt wird.

Dafür, dass eine solche Mitwirkung der flüssigen Phase in Betracht kommt, sprechen auch schon Züge in der Gestalt und Entwicklungsweise der tiefer in den Krystall eindringenden Zersetzungsfiguren, besonders aber Erscheinungen, die einerseits bei Behinderung des Wasseraustritts während des Erhitzens, anderseits bei der Wiederwässerung angegriffener Krystalle auftreten. Da diese Beobachtungen aber, wie oben angedeutet, mehr in das Gebiet der komplexen Gestaltungsvorgänge gehören, soll hier nicht näher auf sie eingegangen werden.

In bezug auf die eigentlichen innerkrystallischen Reaktionen lassen die Feststellungen am Kupfervitriol immerhin das Folgende erkennen: Die Reaktion beginnt an vereinzelten, unregelmässig verteilten Punkten, wobei Unterschiede nach der Lage der Flächen sich geltend machen, eine Bevorzugung von Kanten und Ecken aber nicht stattfindet. Sie breitet sich von den Keimpunkten in regelmässig gestalteten begrenzten Räumen

aus und kann dabei nach krystallographischen Richtungen geführt werden. Die Grösse der Individuen hat Einfluss auf die Art und Entwicklung des Angriffs, und die Gitterkräfte des Ursprungkrystalls wirken auf die Neubildungen in Konkurrenz mit deren eigenem Gestaltungsvermögen. Hierbei schieben sich sekundäre Vorgänge infolge von Rückwirkungen des abgespaltenen Wassers in den beobachtbaren Gesamtverlauf der Reaktion ein.

2. Kupferschönite. $[K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ und $[(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$.

Die beiden isomorphen monoklin-prismatischen Schönite kamen als frisch aus der Lösung gewonnene plattige Krystalle (von 0,5—2 mm) zur Verwendung. Die Hauptbeobachtungsfläche war die Basis (001), die gewöhnlich Rechtecksform mit zwei durch (011) abgestuften Ecken zeigte; die Prismafläche (110) war nur schmal ausgebildet.

Auf dem Heiztisch wurden nahe bei 60° Anfänge einer Reaktion sichtbar. Die ersten Stadien gingen gewöhnlich sehr rasch vorüber und waren nur bei vorsichtigstem Arbeiten zu beobachten. Winzige Punkte traten auf und daneben rundliche Flecke, die für Tropfen unter der Oberfläche gehalten werden konnten. Um die ersten Punkte, die sich dabei etwas vergrösserten, hob sich bald danach eine meist kreisrunde Zone mit unregelmässig radialen Linien ab, die sich als feine Sprünge erwiesen.

Brachte man in diesem Stadium den Krystall in eine feuchte Atmosphäre, so verschwanden die Angriffsspuren vollständig durch erneute Wasseraufnahme. Dies Verhalten erklärt, warum es schwer ist, die Erscheinungen festzuhalten; denn eine Wiederwässerung kann auch bei fortgesetzter Erwärmung durch Wasserabgabe aus tieferen Teilen des Krystalls herbeigeführt werden.

Leichter zu beobachten sind die weiteren Stufen des Angriffs. Es entwickeln sich elliptische, nicht immer ganz regelmässig umgrenzte Flecke, die — alle einander und einer Kante parallel — in verschiedener Grösse über die Basis zerstreut liegen und letztere schliesslich völlig bedecken. In ihnen heben sich spinnen- oder kreuzartige Gebilde ab, deren Arme die Tendenz zu haben scheinen, sich den Kanten der Krystallfläche parallel zu stellen. Über die Natur dieser Skelette liess sich auch im polarisierten Licht nichts Näheres ermitteln, obwohl dies von Interesse gewesen wäre, weil die Entwässerung der Schönite zu zwei sich möglicherweise getrennt ordnenden Sulfaten führt. NH_4- und K-Schönit verhalten sich im allgemeinen, d. h. hinsichtlich der Zersetzungstemperatur und der Erscheinungsfolge, gleich; ein deutlicher Unterschied zeigt sich nur darin, dass die Figuren beim Kaliumsalz von Anfang an grösser ausfallen (Fig. 10, Tafel II).

Beim Wasserentzug im Vakuum zeigen sich oberflächliche Bildungen, die an diejenigen beim Vitriol erinnern: rautenförmige Flecke mit regelmässigen Rippen, hauptsächlich aber faserige Spindeln, die sich als Ausblühungen erkennen lassen und an der Luft schnell verwildern. Sie sind auf der Basis streng in einer Richtung orientiert, entsprechen

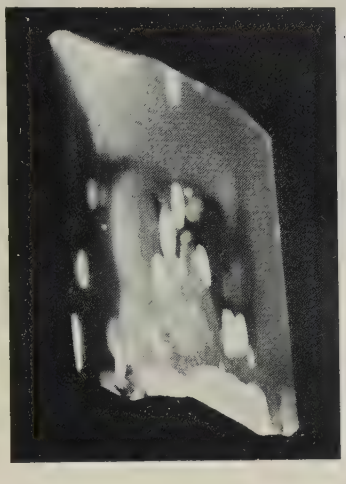

Fig. 4 × 6

Fig. 5 × 48

Fig. 6 × 12

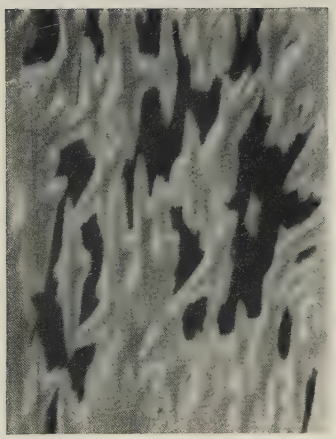

Fig. 7 × 36

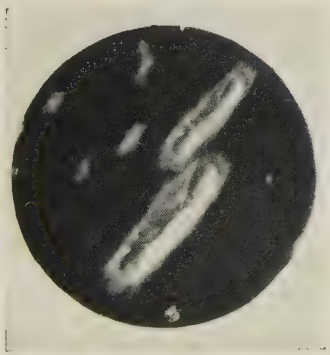

Fig. 8 × 12

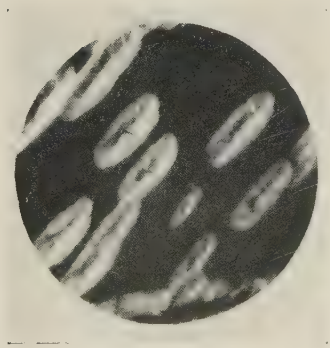

Fig. 9 × 12

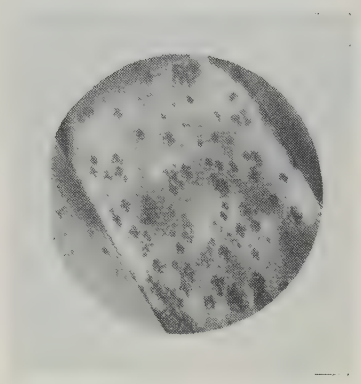

Fig. 10 × 500

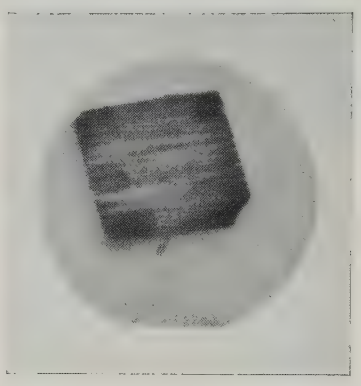

Fig. 11 × 250

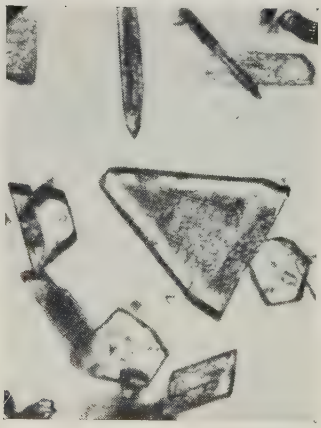

Fig. 12 × 450

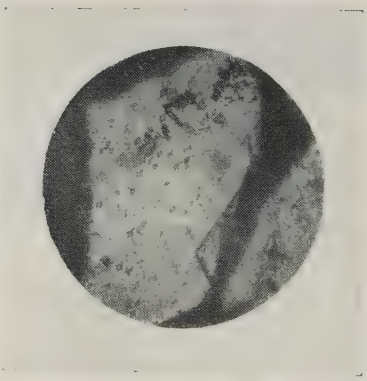

Fig. 13 × 250

Fig. 14 × 180

Fig. 15 × 250

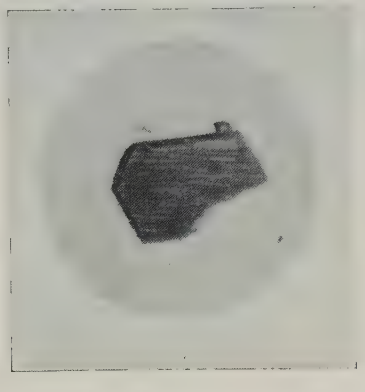

Fig. 16 × 300

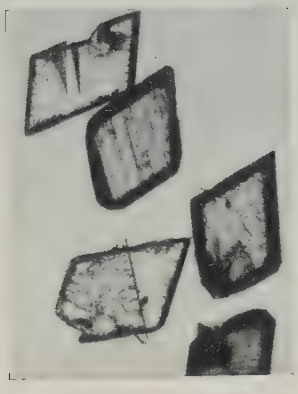

Fig. 17 × 82

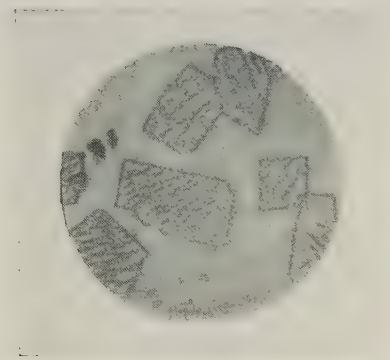

Fig. 18 × 400

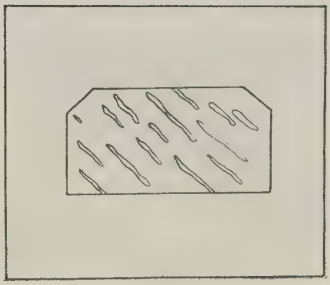

Fig. 19

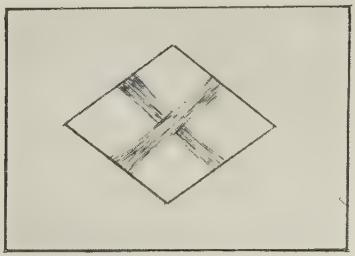

Fig. 20

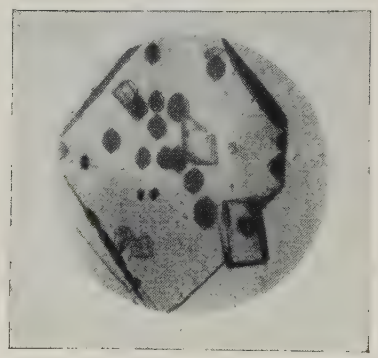

Fig. 21 × 500

Fig. 22 × 250

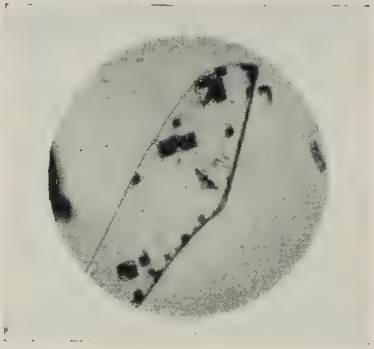

Fig. 23 × 250

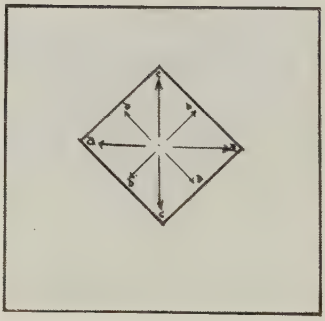

Fig. 24

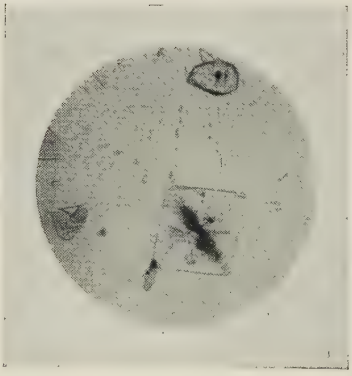

Fig. 25 × 250

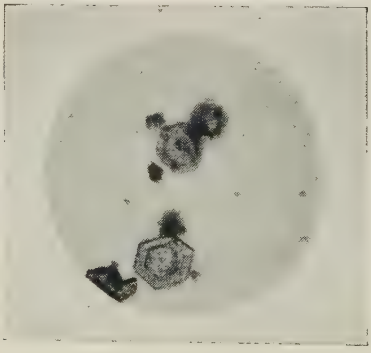

Fig. 26 × 300

aber auch wohl sekundären Bildungen. Sie setzen auffällig an zuvor unsichtbaren Wachstumslinien an, die hierdurch zur Entwicklung kommen, nicht aber an Kanten. Charakteristisch ist im übrigen auch für die Schönite, dass die Reaktion an getrennten Keimpunkten ihren Ausgang nimmt, sich in begrenzten Räumen entwickelt, und durch die krystallographischen Verhältnisse gelenkt wird.

3. Kupferchlorid. [$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$].

Das Salz konnte aus heisser stark salzsaurer Lösung in hellblauen rhombischen Krystallen von prismatischem Habitus mit glatten Flächen erhalten werden.

Ein Angriff setzt bei ca. 80°, wieder von zerstreuten Punkten aus, ein. Es entwickeln sich längliche, meist Rechtecken mit abgerundeten Ecken vergleichbare Figuren, doch auch solche, die sich stark einem Sechseck nähern. Sie liegen alle parallel der längeren Kanten der Prismenflächen, treten aber auch auf den Endflächen auf. Ihr Inneres ist nach der Tiefe zu durch feinstrahliges braunes Material ausgefüllt.

Die Reaktion breitet sich langsamer als beim Sulfat aus, so dass auch bei weit fortgeschrittener Zersetzung die Umrisse der Figuren gut erkannt und ebenso die Erscheinungen bei der Wiederwässerung an feuchter Luft verfolgt werden können. Hierbei fällt auf, dass das Salz nicht wieder blau wird und auch die Angriffsfiguren scharf in ihrer Form und Struktur erhalten bleiben. Die verwitterten Krystalle sind also nicht wieder heilbar, sondern das disperse Material innerhalb der Figuren geht ohne Formänderung in Hydrat über, wobei die Grünfärbung möglicherweise durch basisches Salz verursacht wird, weil beim Erhitzen schon spurenweise Hydrolyse stattfindet.

Auch hier ist demnach die Lenkung der Reaktion durch das Krystallgefüge unverkennbar, während sich zugleich komplizierende Reaktionen zwischen den Krystallbestandteilen andeuten, die über die blosse Wasserabgabe hinausgehen.

B. Zersetzung von fettsauren Salzen.

1. Kupferformiat.

a) [$Cu(CHO_2)_2 \cdot 4\,H_2O$].

Das Salz wurde durch Lösen von reinem Kupferhydroxyd in Ameisensäure gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die hellblauen Krystalle erwiesen sich als das Tetrahydrat, das von *Groth* als monoklin-prismatisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001) beschrieben wird. — Die Individuen unseres Präparates bildeten meist Prismen fast von Würfelform und gestatteten gut die Beobachtung aller Hauptflächen.

Bereits bei 30° zeigen sich die Spuren einer einsetzenden Reaktion: Auf den Prismenflächen treten blitzschnell feine, im durchfallenden Lichte dunkle Striche auf, die von einem Kantenpaar aus parallel zum anderen nach der Mitte schiessen. Die Striche vermehren und verbreitern sich rasch und bald ist die ganze Fläche von ihnen bedeckt. Der Krystall hat seine scharfen Kanten verloren und ist in lauter kleine Plättchen aufgespalten, fällt aber erst auseinander, wenn er mechanischem Druck ausgesetzt wird. (Fig. 11, Tafel II.) Auf der Basis nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: die Verdunkelung für die Durchsicht schreitet von allen 4 Kanten gleichmässig nach innen vorwärts.

Ähnliches hat *H. W. Kohlschütter* für die allotrope Umwandlung des gelben Quecksilberjodids beschrieben, wo sich ebenfalls ein solcher Vorgang über die Basis schiebt und die Reaktion auf den Prismenflächen „von einem buchartigen Aufblättern der glatten Ebenen begleitet" ist. Da es sich dort um einen rhombischen Krystall, hier dagegen um einen monoklinen handelt, ausserdem der Chemismus beider Vorgänge ganz verschieden ist, muss die Analogie wohl nicht in der individuellen Gitterstruktur, sondern darin gesucht werden, dass in beiden Fällen offenbar „Schichtenkrystalle" vorliegen.

Die Reaktion setzt in den einzelnen Schichten nicht zugleich und nicht von den gleichen Kanten her ein und ergreift diese auch nicht in einer bestimmten Reihenfolge; sie springt also anscheinend nicht von einem Schichtebenenpaket auf das nächste über.

Art der Erhitzung und Grösse der Individuen scheinen keinen bestimmenden Einfluss auf den Gang der Reaktion zu haben; hat diese einmal eingesetzt, so schreitet sie mit grosser Geschwindigkeit fort. Unverkennbar wird der Vorgang von den krystallographischen Verhältnissen geleitet, und zwar folgt er den Gittergraden der Schichtenebenen, in deren Richtung auch die Spaltbarkeit verläuft.

Dass die Aufblätterung eine chemische, nicht bloss eine mechanische Ursache hat, — etwa die Wärmeausdehnung — geht daraus hervor, dass bei 30—40°, wo sich die Erscheinung abspielt, genau 2 Mol Wasser abgegeben werden. Eine grössere Gewichtsabnahme, die ziemlich nahe 4 Mol Wasser entspricht, erfolgt bei 75—80°. Eine Veränderung in diesem Stadium liess sich nicht mehr beobachten. Die auf 80° erwärmten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollständig weiss, so dass eine tiefergreifende Zersetzung bzw. eine Reaktion zwischen den Salzionen, die als Reduktionswirkung des Formiatrestes hätte erwartet werden können, offenbar nicht stattgefunden hat.

Will man wagen, hieraus einen krystallochemischen Schluss zu ziehen, so kann es der sein, dass zwei Wassermolekeln die Verbindung der Schichtenebenen vermitteln. Die kubische Ausbildungsform des Salzes legt dann sogar die weitere Vermutung nahe, dass im ursprünglichen Hydrat eine räumlich koordinative („oktaedrische") Absättigung des Cu-Kations durch vier Wassermolekeln und zwei Formiat-reste vorhanden ist, von denen zwei der ersteren zusammen mit den Anionen in der Ebene der Schichten, zwei darüber und darunter liegen und die Nachbarschichten zusammenhalten. Der Austritt der letzteren verursacht die Loslösung der Ebenen voneinander und wird, indem er den Zusammenbruch des koordinativen Systems nach sich zieht, auch in ihnen chemische Veränderungen hervorbringen, ohne jedoch ihren Zusammenhang zu lösen.

Ein solcher Deutungsversuch steht nicht nur mit allgemeinen Erfahrungen aus der Koordinationschemie der Kupfersalze in Einklang[1]), sondern findet auch an Betrachtungen, die durch die Eigenschaften der basischen Kupfersalze nahegelegt werden, eine Stütze. Ebenso kann die Analogie zum Quecksilberjodid hier noch einmal herangezogen werden. Denn bei diesem werden die Beobachtungen über die Art der Ausbreitung der durch einen molekularen Anstoss ausgelösten Umwandlung verständlich, wenn man annimmt, dass der Zusammenbruch des instabilen

[1]) Vgl. hierzu: B. **37**, 1153 (1904) und besonders *French* und *Lowry*, Proc. Roy. Soc. A. **106**, 489 (1924), wo die innere Komplexbildung bei den fettsauren Cu-Salzen durch Absorptionsmessungen bewiesen und die Beziehungen dieser Komplexe zur Hydratbildung diskutiert werden.

Gitters dem koordinativen System folgt: eine Störung an einer Stelle setzt sich wie das Zusammenfallen eines Kartenhauses durch dieses fort.

Wir kommen auf diese Betrachtungen in Zusammenhang mit weiteren Versuchen über die Cu-Formiate und röntgenographischen Untersuchungen zurück, die von *H. Nitschmann* ausgeführt wurden.

b) $[Cu(CHO_2)_2]$.

Das wasserfreie Salz wurde durch Eindunsten einer 75—80° warmen Lösung oder durch Übergiessen von $Cu(OH)_2$-gel mit 20-proz. Ameisensäure dargestellt. Zum Unterschied von dem hellblauen Tetrahydrat und seinem vollständig weissen Entwässerungsprodukt, zeigt es sattblaue Farbe. Seine Zusammensetzung wurde durch Verglühen zu Kupfer(II)oxyd und elektrolytische Kupferbestimmung festgestellt.

Gut entwickelte Krystalle sind nicht leicht zu erhalten; wir bekamen zunächst nur kleine (0,04—0,08 mm) längliche Tafeln von sehr geringer Dicke mit grader Auslöschung parallel den Kanten als brauchbare Beobachtungsobjekte.

Erst neuerdings hat *H. Nitschmann* ausgeprägtere Formen gewonnen: kleine rhombische Tafeln und, besonders charakteristisch, grössere mit den Umrissen eines Trapezes oder gleichschenkeligen Dreiecks, die längs den parallelen Kanten bzw. der Dreiecksbasis parallel auslöschen.

Die Krystalle verändern sich erst oberhalb 150°, indem eine Verschleierung der Durchsicht unter homogener Verfärbung ins Grünliche oder Bildung kleinster isolierter schwarzer Punkte eintritt, die grösstenteils im Innern liegen. Für letztere wurde an den grösseren Krystallen eine eigentümliche Gruppierung zu Feldern beobachtet, deren Bedeutung uns noch nicht klar ist, die aber jedenfalls in einer Beziehung zur Krystallstruktur steht (Fig. 12, Tafel II).

In den kleinen länglichen Tafeln ist augenfälliger das Auftreten von scharfen Strichen in verhältnismässig weitem Abstand, so dass z. B. auf eine Länge von 0,08 mm nur 3—4 gleichmässig verteilt sind.

In ganz kleinen Individuen findet eine Spaltung statt, bei der im fortgeschrittenen Stadium zahlreiche schwarz erscheinende spindelförmige Splitter abgeschleudert werden. Die Zersplitterung erfolgt quer zu der Richtung, in der bei grösseren Individuen die scharfen Striche entstehen. Es wurde nie beobachtet, dass an ein und demselben Individuum beide Erscheinungen auftraten.

Spindelformen sind vielfach die Äusserung einer Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Krystallisationskräften. Man wird daher auch hier an eine sekundäre Formung des beim Zerfall des Gitters gebildeten Materials auf solcher Grundlage denken und von der Beobachtung vorläufig als Andeutung eines Momentes der Stoffgestaltung Notiz nehmen.

2. Kupferacetat. $[Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O]$.

Durch Umkrystallisieren des Handelsproduktes oder Auflösen von reinem Kupferhydroxyd in Essigsäure erhält man leicht das blaugrüne Monohydrat, für welches angegeben wird, dass es von 100° an Wasser, von 115° an auch Essigsäure und Spuren von Aceton abgibt. — Nach *Groth* krystallisiert das Salz monoklin-prismatisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001), ziemlich vollkommener auch nach (110); uns lagen zumeist nach der Basis oder dem Prisma tafelig ausgebildete Individuen verschiedener Grösse vor, die Flächen mit ähnlichem rhomboiden Umriss zur Beobachtung boten, aber gemäss dem starken Dichroismus entweder blau oder grün erschienen.

Krystalle von durchschnittlich 0,8 × 0,6 mm zeigten bei verschiedener Art der Erhitzung keine wesentlichen Unterschiede; die Reaktionen

schienen sehr scharf bei bestimmten Temperaturen einzusetzen. Dabei liessen sich drei verschiedene Erscheinungen auseinanderhalten, von denen zwei auf der Basis, die dritte auf Prismenflächen auftraten:

1. In sehr vielen Versuchen wurde bis 105° meist nichts Auffälliges beobachtet, abgesehen von einer geringen Verdunkelung der Farbe oder unbedeutenden Trübung. Dennoch ergab sich ein Gewichtsverlust, der genau einem Mol Wasser entsprach; dieses verlässt also den Krystall fast spurlos, sodass die Erscheinungen, die bei gesteigerter Temperatur beobachtet werden, von einer bereits weitergehenden chemischen Zersetzung herrühren müssen. Nur gelegentlich und schwer reproduzierbar, sodass die genauen Bedingungen nicht angegeben werden können, gegebenenfalls jedoch deutlich ausgeprägt, bildeten sich nahe bei 100° auf der rhombusförmigen Basisfläche kleine durchsichtige Figuren, der Umgrenzung der Krystallfläche und unter sich ähnlich. (Fig. 13, Tafel II.) Ihre längere Ausdehnung liegt genau parallel der längeren Diagonale der Tafel; ihre Grösse variiert um einige μ; die Doppelbrechung geht auch innerhalb der Figuren nicht verloren. Bei nur geringer Temperatursteigerung sind sie plötzlich wieder verschwunden.

2. Bei 115 bis 120° erscheint eine andere, wiederum nur für die Basisfläche charakteristische Zeichnung, die ihrerseits mit grosser Konstanz auftritt. Sie beginnt im Innern der Fläche in Gestalt kleiner Markierungen und entwickelt sich mit ziemlicher Geschwindigkeit zu einem Netzwerk von feinen Linien, die mit einigen Streuungen im ganzen doch 2 Hauptrichtungen zu folgen scheinen. Die Linien verbreiten sich beim Weitererhitzen nicht, und dünne Individuen, wie Fig. 15, Tafel II, eines zeigt, verändern ihr Aussehen bis zur vollständigen Umwandlung in Oxyd kaum mehr. Bei dickeren Individuen wird vorher (zwischen 125 und 130°) die auf den anderen Flächen stattfindende Reaktion sichtbar (Fig. 14, Tafel II).

Der Anblick des Netzwerkes erinnert an gesprungenes Glas, doch machen der Umstand, dass die Sprünge immer die gleichen Richtungen einhalten und die Krystalle auch bei leichtem Druck nicht auseinanderfallen, sowie die Feststellung, dass mit dem Auftreten der Linien ein Gewichtsverlust, welcher den Hydratwassergehalt übersteigt, auftritt, wahrscheinlich, dass es sich hier doch nicht einfach um eine mechanische Sprengung, sondern um irgendwelche gerichtete chemische Vorgänge handelt.

Da diese auf der Basis (001) verlaufen, könnte für die Bildung des Liniensystems die „ziemlich vollkommene" Spaltbarkeit nach (110) als Ursache des regelmässigen Ganges der Reaktion in Betracht fallen.

3. Deutlich verschieden von den eben beschriebenen Erscheinungen sind diejenigen auf Flächen, die als solche pinakoider Prismen anzusprechen sind. Die Reaktion beginnt hier bei 115 –120° ebenfalls in Form des Auftretens anfänglich sehr scharfer Linien, die mit der Um-

grenzung immer den gleichen Winkel von ca. 16° bilden. Allmählich jedoch verbreitern sich die Linien, indem senkrecht zu ihnen dicht gedrängt kurze Schraffen sich ausbilden, wodurch schliesslich die ganze Fläche verdunkelt wird.

Der Krystall verliert auch an Festigkeit, und durch leichten mechanischen Druck können Stücke zum Abspringen gebracht werden, wobei aber in der Regel nicht die Striche als Bruchflächen dienen, wie das z. B. der rechte untere Teil des Krystalls auf Fig. 16, Tafel III, zeigt.

Die beschriebenen Erscheinungen treten am gleichen Krystall stets streng getrennt nach den Flächen auf; nur bei ganz dünnen Individuen wird die zuletzt erwähnte nicht beobachtet, weil eben dort die Prismenflächen kaum ausgebildet sind.

Wir fügen hier eine Aufnahme von *H. Nitschmann* ein, der beobachtete, dass von den anscheinend gleich dicken Tafeln desselben Präparates alle blau durchsichtigen die glasartigen Sprünge, alle grünen die Parallelstriche geben, sodass offenbar die ersteren der Basis, die letzteren dem Prisma entsprechen (Fig. 17, Tafel III).

Die sichtbaren Veränderungen gehen auch hier wieder, wie beim Formiat, chemischen Zersetzungsvorgängen parallel, wie die Verfolgung des gleichzeitigen Gewichtsverlustes zeigt:

1 h erhitzt auf	Gewichtsverlust	Aussehen der Krystalle
< 100°	6.95%	Vollständig unverändert
105°	9,18%	Kaum getrübt
115—120°	9,31%	Anfänge von Sprungbildung auf der Basis
125—130°	12,78%	Prismenflächen völlig undurchsichtig
Theoret. für 1 Mol H_2O	9,12%	

Über den näheren Zusammenhang lässt sich vorläufig schwer etwas sagen. Der blosse Austritt von Hydratwasser bringt auf jeden Fall eine nur verhältnismässig schwache Störung des Krystallgefüges hervor. Das Verschwinden der nicht regelmässig beobachteten orientierten Verwitterungsfiguren ist offenbar als eine Ausheilung der angegriffenen Fläche durch aus dem Innern nachdringendes Wasser zu betrachten, ähnlich wie beim Schönit erwähnt; sie ist möglich, weil der Zusammenhang im ganzen noch besteht. Bei den Aufspaltungen kann man fragen, ob die Lockerung des Krystallgefüges durch thermische Energiezufuhr als das Primäre den Eintritt chemischer Reaktion als das Sekundäre erleichtert, oder ob umgekehrt eine chemische Wechselwirkung zwischen den Baubestandteilen, die bestimmten Richtungen folgt, den Zerfall vorbereitet. Für beides lassen sich theoretische Erwägungen und unmittelbare Anzeichen geltend machen, doch wäre es bei dem gegenwärtigen Stande der Beobachtungen verfrüht, sie zu diskutieren.

3. Kupferpropionat und -butyrat.

Die Salze wurden aus elektrolytisch erhaltenem Kupferhydroxyd und den entsprechenden Säuren hergestellt. Das Propionat konnte aus wässeriger Lösung, das

Butyrat dagegen nur aus Alkohol als krystallisiertes Produkt erhalten werden; es gelang nicht die freie Ausscheidung so in die Hand zu bekommen, dass geeignete Einzelindividuen entstanden. Liess man aber die Krystallisation direkt auf Objektträgern vor sich gehen, so trat immer ein beträchtlicher Teil in brauchbaren dünnen Individuen auf, neben solchen, deren Form mit den inmitten der Lösung ausgeschiedenen, meist dicken und kleinen Krystallen übereinstimmte, so dass offenbar nur ein Unterschied im Habitus vorlag. — Beide Salze sind von tiefgrüner Farbe; ihre Zusammensetzung entspricht Monohydraten; jenes ist monoklin, dieses triklin.

Beim Propionat trat eine sichtbare Reaktion gegen 100° ein, indem feine Linien sichtbar wurden, die jedoch, anders als beim Acetat, mehr wellig, immerhin einander annähernd parallel und in einem bestimmten Winkel zu einer der Kanten verliefen (Fig. 18 und 19, Tafel III). Bei Steigerung der Temperatur setzten an diesen Linien — ähnlich wie beim Acetat, jedoch etwas vergröbert — kurze Querstreifen an. Die Zeichnung erscheint auf den hellgrün durchscheinenden Flächen braungelb; das nicht angegriffene Material dazwischen zeigt immer noch Doppelbrechung. Diese Reaktionsspuren greifen immer mehr um sich und färben schliesslich die ganze Fläche homogen braun.

Bei ca. 200° springt die Fläche plötzlich eigenartig auf. Die Sprünge, die in der gleichen Richtung wie die ersten liegen und ebenfalls einander annähernd parallel laufen, reissen messbare Vertiefungen in die Fläche und durchschneiden sehr dünne Krystalle vollständig, lassen sie aber in ihrer Umgrenzung unversehrt. Ob sie durch eine Kontraktion der Masse oder durch Abführung von Material verursacht werden, liess sich nicht feststellen.

Bei dickeren, nicht direkt auf Objektträgern abgeschiedenen Krystallen konnte eine Bildung von Punkten beobachtet werden, die sich bei starker Auflösung als strahlige Aggregate erwiesen. Die ungünstige Form des Materials erlaubte nicht zu ermitteln, ob dies, wie beim Acetat, auf einer zweiten, krystallographisch verschiedenen Fläche stattfand.

Das auf Glas abgeschiedene trikline Butyrat zeigte schöne Plättchen von Rhombusform (0,4 × 0,3 mm), an denen eine deutlich geleitete Reaktion beobachtet werden konnte. Es bildet sich — allerdings erst bei 160—170° — über die ganze Krystallfläche hinweg eine kreuzartige Zeichnung aus feinen Streifen aus, die sich in der Farbe nur ganz wenig vom übrigen Krystall abhebt. Gewöhnlich laufen die beiden Arme des Kreuzes im ganzen parallel zu den Krystallkanten und zeigen nur die Tendenz sich nach dem Rande hin etwas zu verbreitern. Ein Arm geht mit seiner Längsstreifung über diejenige des anderen hinweg, was wohl bedeutet, dass sich die Balken in zwei verschiedenen Ebenen entwickeln (Fig. 20, Tafel III). In seltenen Fällen trat noch ein Arm in der Richtung der längeren Diagonale auf.

Der geringe Kontrast gegen die übrigen Teile des Krystalls, der eine photographische Festhaltung der Erscheinung nicht gelingen liess, macht wahrscheinlich, dass, wie beim Formiat und anfänglich beim Acetat, nur ein Austritt von Hydratwasser die chemische Ursache derselben ist. – Auch bei der polymorphen Umwandlung des Quecksilberjodids setzt die Reaktion häufig in Gestalt der Bildung eines feinen Streifens auf der Mitte der Fläche ein. Die Verbreiterung des Streifens bzw. das Auseinandergehen der Streifung gegen den Rand hin, hat seinen Grund vielleicht darin, dass mit dem Eintreten der Reaktion die Schichtebenen sich lockern und verziehen, was ebenfalls beim Queck-

silberjodid gefunden wird; jedenfalls wird sie verständlich, wenn man sie mit Kohäsionsverhältnissen im Momente der Entwässerung in Zusammenhang bringt[1]). — Bei weitergetriebener Erhitzung verdunkelt sich der Krystall mehr und mehr, bewahrt aber seinen Zusammenhalt.

C. Zersetzung basischer Salze.

Die basischen Kupfersalze waren unlängst Gegenstand einer Studie von *T. Labanukrom*[2]), die vor allem den Ausbildungs- und Aggregationsverhältnissen dieser krystallinen Verbindungen nachging. Für unsere Versuche an sie anzuknüpfen, lag aus mehreren Gründen nahe: Auch bei den dort verfolgten Erscheinungen handelte es sich letzten Endes wie hier um die Auswirkung krystall-chemischer Umstände auf die Aggregationsform, sowie die Beeinflussung der Ausbildungsart dieser und der Einzelindividuen durch zwangsläufig bei der Bildungsreaktion auftretende Produkte und Bedingungen. Ausserdem wurden topochemische Umsetzungen untersucht, deren Kenntnis für die allgemeine Beurteilung von Krystallreaktionen lehrreich ist, namentlich eingehend der Ab- bzw. Umbau zu Hydroxyd. Schliesslich war durch sie für manche Salze unmittelbar ein fertiges Versuchsmaterial oder die ausgearbeitete Darstellungsmethode zur Verfügung gestellt.

1. Nitrat. [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$.]

Das tiefgrüne monokline Salz krystallisiert in dünnen Tafeln von regelmässiger Rhombus- oder Sechseckform. Die Krystalle haben die Eigenschaft, sich bei der Bildung fest an den Glaswänden anzusetzen, wodurch für die Untersuchung geeignete Einzelindividuen direkt auf den Objektträgern abgeschieden werden konnten, auf welchen sie nachher erhitzt wurden. Zur Untersuchung kamen Krystalle von durchschnittlich $0{,}15 \times 0{,}08$ mm. — Gelegentlich der Feststellung des Minimums und Optimums der Temperatur, bei denen eine Reaktion vor sich geht, wurden immer zwei Portionen dem gleichen Einfluss unterworfen, von denen die eine zur quantitativen Verfolgung des Zersetzungsvorganges, die andere zur mikroskopischen Beobachtung des Produktes diente.

Bis 200° ist auch in mehreren Stunden nur eine Verdunkelung der Grünfärbung und eine Gewichtsabnahme $< 1\%$ festzustellen, bei 250° unter Schwarzfärbung ein Gewichtsverlust von 34%, was ziemlich genau der Bildung von Kupfer(II)oxyd entspricht; es findet also sogleich eine durchgreifende Zersetzung statt. Das Optimum für die Beobachtung lag bei 230°.

Der Eintritt der Reaktion kündigt sich darin an, dass an dem vorher kaum etwas dunkler gewordenen Krystall plötzlich und unregelmässig verteilte schwarze Punkte auftreten. An jeden derselben reihen sich rasch weitere Punkte an, aber plötzlich bleibt die Weiterbildung stehen und das nunmehr regelmässig gestaltete Gebilde scheint ausgewachsen zu sein, denn es vergrössert sich auch bei weiterer Erhitzung nicht mehr, sondern es treten dann Neubildungen auf, die wieder eine beschränkte Grösse erreichen. Durch die Menge der gebildeten Figuren

[1]) Über ähnliche Erscheinungen beim Gips vgl. *Grengg*, Z. Kryst. **55**, 1 (1915).
[2]) Kolloidchem. Beih. **29**, 80 (1929).

wird schliesslich der ganze Krystall dunkel und undurchsichtig. Die Grösse der einzelnen Figuren kann auf derselben Krystallfläche beträchtlich variieren (vgl. z. B. Fig. 21, Tafel IV), doch handelt es sich dabei nicht um verschiedene Wachstumsstadien, da die regelmässige Form eben erst im „ausgewachsenen" Stadium auftritt.

Die Umrisse der Figuren entsprechen hauptsächlich drei Typen: Sie haben entweder die Form eines Rhombus oder eines Sechsecks oder eines länglichen Rechtecks. Die beiden ersteren scheinen sehr bestimmt eine Nachahmung des Sechsecks- oder Viereckstyps der Krystalle selbst darzustellen; doch bedingt ein sechseckig umrandeter Krystall nicht eine sechseckige Figur oder eine Rhombusfläche die gleiche Form der Zersetzungsfigur. (Fig. 22, Tafel IV, zeigt z. B. im Krystallbruchstück nahe den Rändern auf beiden Seiten je eine kleine Figur, deren eine als viereckig, die andere als sechseckig erkannt werden kann.) Die Figuren liegen immer in der Richtung einer Diagonale auf der Rhombusform oder der längeren Achse auf der Sechseckform; sie sind alle mit der grösseren Ausdehnung zueinander parallel (Fig. 23).

Im Inneren der vier- und sechseckigen Figuren findet sich das Kupferoxyd vor, das beim Zusammenbrechen der abgegrenzten Gitterpartien als neuer Feststoff auftritt. Es füllt entweder in gleichmässig disperser Verteilung den Raum aus, oder ist zu einem Kern, den ein Hof umgibt, gehäuft, oder schliesslich zu mehr oder weniger regelmässig gegliederten Gebilden zusammengefasst, deren Struktur ersichtlich in Beziehung zu den geometrischen Verhältnissen des Reaktionsraumes steht, aber keiner selbständigen krystallinen Bildung entspricht.

Die rechteckigen Figuren sind nicht so regelmässig gestaltet (Bild 22 zeigt sie in 650-facher Vergrösserung), auch fällt der sehr kleine Kern in ihrer Mitte auf. Die Bedingungen für ihr Zustandekommen liessen sich nicht genau ermitteln; sicher ist, dass sie auch auf einer die anderen Figuren tragenden Fläche vorkommen können. Es scheint sich um ein Anfangs- oder Übergangsstadium zu diesen zu handeln, das nur bei ganz günstigen Bedingungen deutlich in Erscheinung tritt.

2. Kupferhydroxyd (aus basischem Nitrat). $[Cu(OH)_2]$.

Wie früher beschrieben, lassen sich manche Kupfersalze, besonders gut das basische Nitrat, durch Behandlung mit Natronlauge unmittelbar in krystallines Hydroxyd überführen[1]).

Die äussere Form der ursprünglichen Krystalle bleibt dabei vollständig erhalten; das Umwandlungsprodukt gibt das scharfe Röntgenspektrogramm von $[Cu(OH)_2]$, stellt aber als Ganzes einen „Mosaikkrystall" dar, der Eigenschaften eines dispersen Körpers zeigt. Seine Bildung ist wohl so zu verstehen, dass Schicht um Schicht des Ausgangskrystalls umgesetzt wird und die Teilchen des entstehenden $Cu(OH)_2$ durch das Gitter auf dem sie sich bilden, geordnet werden[2]) Auf diese Weise wird jedes Nitratteilchen an Ort und Stelle in ein orientiertes Hydroxydteilchen verwandelt.

Dadurch bleibt der Verteilungszustand der Kupferatome, und ihm entsprechend das optische Verhalten, in der Hauptsache gleich; es liegt also wirklich ein $Cu(OH)_2$-Krystall vor und nicht ein blosses Haufwerk von dispersem Material im Raume und in den Formen des ursprünglichen Krystalls.

---

[1]) Vgl. Helv. **12.** 512 (1929).

[2]) Dass derartiges möglich ist, hat neuerdings *J. Böhm* für einen interessanten Fall beim Eisenoxyd gezeigt. (Z. Kryst. **68,** 567 (1928)).

Diese Verhältnisse des pseudomorphen Kupfer(II)hydroxyds liessen die Untersuchung des thermischen Angriffs interessant erscheinen, denn man konnte für möglich halten, dass analoge Erscheinungen wie beim Nitrat auftreten würden.

Die schön blauen Krystalle verfärben sich jedoch bei 100° gleichmässig, ohne dass lokalisierte Veränderungen beobachtet werden können, nach Dunkelgrün als einer Mischfarbe aus dem Blau des Hydroxyds und dem Gelbbraun der ersten Oxydspuren[1]). Die Verdunklung geht dann ebenso gleichförmig bis zur vollständigen Oxydbildung weiter[2]).

Das Resultat braucht nicht zu überraschen in Anbetracht dessen, dass es sich eben um einen Mosaikkrystall handelt. In ihm hat gegenüber dem Nitratkrystall, dessen äussere Form er wiedergibt, bereits eine vollständige und gleichmässige Auflockerung des ganzen ursprünglichen Krystalls, verbunden mit einer geordneten Verteilung disperser Materie stattgefunden, wie sie in begrenzten Bezirken als Zersetzungsfiguren mehrfach beobachtet werden konnten. — Der Zusammenhalt des Mosaikkrystalls von Hydroxyd wird wahrscheinlich gerade wieder dadurch ermöglicht, dass der Ausgangskrystall des basischen Nitrats ein Schichtenkrystall ist, in welchem die Reaktion in dünnen Schichtenpaketen leicht und gleichmässig dem Gitterverbande folgt, wie dies z. B. beim Formiathydrat in Betracht zu ziehen war und die Art und Regelmässigkeit der Zersetzungsvorgänge in ihm verständlich macht.

3. Bromat. $[Cu(BrO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2]$.

Für die Versuche konnten ausgesuchte Individuen des von *Labanukrom* hergestellten Salzes benutzt werden. Die blassblauen Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch, jedenfalls optisch zweiachsig negativ, und in der Ausbildung denen des Nitrats ähnlich; es sind sehr dünne Tafeln von Rhombus- oder Sechseckform.

Eine Reaktion im Innern der Krystalle beginnt bei 205°; längere Erhitzung auf 220° führt ohne Änderung der äusseren Form in Oxyd über. Wo die Reaktion in ihrem Verlaufe verfolgt werden kann, trifft man auf eine sonst nicht beobachtete Erscheinung. Mit grosser Regelmässigkeit breitet sich die Reaktion vom Mittelpunkt der allein beobachtbaren Krystallfläche aus, zuerst in zwei entgegengesetzten Richtungen (a –a Fig. 24, Tafel IV) gegen diejenigen Ecken der Rhombusfläche, die gelegentlich noch durch kleine Prismenflächen abgeschnitten sind. Ist sie so schon etwas vorgeschritten, werden, wieder strahlig und symmetrisch vom Mittelpunkt aus, 4 neue Richtungen (b—b) aufgenommen, die mit den erst erwähnten einen Winkel von ca. 47° bilden und damit ungefähr einer Kante der Rhombusfläche parallel gehen. Zuletzt kommen in gleicher Art zwei Reaktionsrichtungen hinzu, die senkrecht zu den ersten stehen; Fig. 25 lässt die 3 Stufen recht gut erkennen.

[1]) Hierin kann das Produkt etwa den Photohalogeniden an die Seite gestellt werden, die ja ähnlich entstandene Mischgebilde aus Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt sind.

[2]) Auch Versuche, die Reaktion durch Vornahme der Erhitzung im Wasserstoff zu verfeinern, zeigten nicht den erwarteten Effekt eines orientierten Verlaufs.

Die Vorgänge folgen sich rasch und die Reaktion ergreift nach kurzer Zeit die ganze Fläche, sodass der Krystall undurchsichtig und eine weitere Beobachtung vereitelt wird. Die beschriebenen Erscheinungen konnten sozusagen an jedem Krystall beobachtet werden; nur in 2 von etwa 50 untersuchten Fällen hatte sich der Mittelpunkt des strahligen Gebildes gegen den Rand der Krystallfläche hin verschoben. Diese Art des Reaktionsverlaufes hat in den sonstigen Beobachtungen kein direktes Analogon gefunden; eine gewisse Ähnlichkeit besteht höchstens zu dem Verhalten des Butyrats.

4. Nitrit. $[Cu(NO_2)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2]$.

Die blaugrünen, wahrscheinlich monoklinen Krystalle bilden durchwegs länglich sechseckige Tafeln, die scharf umrandet, aber äusserst dünn ausgebildet sind. Die durchschnittliche Grösse der verwendeten Individuen lag zwischen $0{,}02 \times 0{,}07$ mm und $0{,}04 \times 0{,}01$ mm.

Bei 210° tritt eine Reaktion ein, die sich nicht durch eine ausgesprochene Regelmässigkeit auszeichnet. Sie äussert sich hauptsächlich in einer ziemlich gleichmässigen Verfärbung des Krystalls, die allmählich zur Undurchsichtigkeit führt. Die Farbtiefe ist oft in Feldern abgestuft, die durch grade, vielfach einer Kante parallele Linien getrennt sind. Hierdurch kommt zum Vorschein, dass die an sich schon sehr dünnen Tafeln aus noch dünneren, nicht immer gleich gross entwickelten Lamellen aufgebaut sind. Offenbar blickt man an einzelnen Stellen durch verschieden dicke Schichtenpakete hindurch. (Der lamellare Aufbau der dünnen Tafeln ergibt sich auch daraus, dass sie z. B. bei der topochemischen Umsetzung mit Natronlauge in gleich grosse Täfelchen aufgespalten werden, die sich gewöhnlich um einen kleinen Winkel in der Ebene gegeneinander verschieben.)

Im übrigen sieht man auch hier, dass eine Reaktion in den Ebenen von Schichtenkrystallen, wie sie in diesem Falle wieder vorliegt, leicht und ohne Zerstörung des Zusammenhalts von statten geht.

5. Dithionat. $[CuS_2O_6 \cdot 3\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O]$.

Das Salz wird in dünnplattig ausgebildeten Individuen mit meist sechseckiger Umrandung erhalten. Die Ausmasse der verwendeten Krystalle waren ungefähr die gleichen wie beim Nitrit.

Schon bei etwa 100° setzt eine Reaktion ein, die sich in einer nicht vollständig homogenen Verfärbung äussert. Zugleich treten im Innern der Fläche Linien auf, die parallel den Randlinien verlaufen. Ein solches Sechseck bildet sich in vielen Fällen in verschiedener Grösse sogar mehrmals aus. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Reaktion an — vorher nicht sichtbaren — Wachstumslinien (Fig. 26, Tafel IV). Die niedere Temperatur, bei der die Erscheinung auftritt, lässt vermuten, dass sie durch Austritt von Wasser verursacht wird. Bevor noch eine tiefergreifende Reaktion stattfindet, verhindert zunehmende Verdunkelung Beobachtungen über den weiteren Weg der Zersetzung.

6. Bromid. [$CuBr_2 \cdot 3\ Cu(OH)_2$].

Das Salz ähnelt in Farbe und Ausbildungsform stark dem Nitrat; die Grösse gut ausgebildeter Individuen ging aber über 0,04 und 0,06 mm selten hinaus, wodurch die Beobachtungsmöglichkeiten erheblich eingeschränkt waren.

Ein Angriff beginnt bei ca. 230°.

Ohne Verlust der Doppelbrechung geht ein Teil der Durchsichtigkeit verloren, die Farbe nimmt eine bräunliche Tönung an, dazu treten dunkle Stellen auf, die unregelmässig über die ganze Krystallfläche zerstreut sind. Zuerst nur als winzige Punkte sichtbar, wachsen sie sich zu Flecken aus, die in Form und Anordnung kaum eine Regelmässigkeit erkennen lassen. Sie haben im allgemeinen eine längere und eine kürzere Achse; gelegentlich scheinen sich Sechsecke anzudeuten; parallele Anordnung wurde höchstens in einzelnen Gebieten der Krystallfläche beobachtet. Man wird an die Verwitterungsflecke beim Vitriol erinnert, indem auch hier gelegentlich (bei etwas grösseren Objekten) eine scharfe Umgrenzungslinie und darin ein mit nicht erkennbar geordnetem Material erfülltes Grübchen festgestellt werden kann. Ihr Inhalt besteht, nach der Zusammensetzung des durch stärkere Erhitzung völlig zersetzten Materials zu urteilen, aus einer Mischung von Kupfer(II)oxyd und Kupfer(I)bromid.

7. An basischen Salzen mit anderen Anionen (Chlorid, Fluorid, Chlorat, Jodat) liessen sich keine weiterführenden Beobachtungen machen.

Die Individuen waren entweder sehr klein oder nicht gut ausgebildet, von ihrer vielfach besonderen Aggregation ganz abgesehen. Gelegentlich beobachtete Streifen- oder Punktbildungen machen es immerhin wahrscheinlich, dass auch an ihnen ein Angriff oder eine Zersetzung nicht plan- und richtungslos vor sich geht, und dass, wenn es gelingt, diese Salze in Krystallen von geeigneter Form und Grösse herzustellen, jedes einzelne eine einer bestimmten Regelmässigkeit folgende Zersetzung zeigen wird.

An den somatoiden Ausbildungsformen einzelner Verbindungen (Carbonat u. a.) war für die hier untersuchte Frage von vornherein nicht viel zu erhoffen. Es wurden aber durch die Erhitzung auch nicht einmal Aufschlüsse über ihren Aufbau aus Einzelteilen gewonnen, da sie sich nicht, wie erwartet wurde, in bestimmter Weise aufspalteten, sondern ihre Form unter Schwarzfärbung auch bei stärkster Erhitzung beibehielten.

D. Dissoziation von Ammoniakaten.

Einige Kupferammoniakate, die wir teils unter Präparaten von früheren Untersuchungen her in geeigneter Form vorfanden, teils neu herstellten, wurden ebenfalls der Erhitzung unterworfen. Auch hier konnte mehrfach festgestellt werden, dass die Zersetzung auf dem Krystall nicht regellos um sich greift, sondern bestimmten Richtungen folgt.

So wurde auf den länglich sechseckigen Flächen des violetten Tetramminsulfats, das schon unter 100° eine Verfärbung über Grün nach Blau durchmacht, eine Querstreifung aus feinen Strichen beobachtet, die gruppenweise zusammenlagen und sich nicht immer über die ganze Fläche hinzogen, stets aber streng parallel und senkrecht zur Längsachse waren.

Ausgeprägter war ein solcher gradliniger Angriff bei einem sehr beständigen Kupfer(I, II)cyanid-ammoniakat, während beim Tetramminchlorid und -nitrat die Zersetzung immer von punktförmigen Stellen ausging, die sich zu rasch

vermehrten, als dass es zur Entwicklung charakteristischer Figuren hätte kommen können.

An anderen Verbindungen wurden solche beobachtet, so auf den langgestreckten Prismen des Diaquo-diamminoxalats, wo scharfe rechteckige Angriffsstellen, und auf den Tafeln des Tetramminthiosulfats, wo wenigstens zwischen + Nicols Flecke lokaler Zersetzung hervortraten, die in ihrer Form an die Bildungen auf dem Vitriol erinnerten.

Soweit unsere Beobachtungen reichen, scheinen sich aber die Reaktionen bei den Ammoniakaten seltener und nur unter gewissen Voraussetzungen bezüglich der Zusammensetzung (Wassergehalt?) in begrenzten Räumen zu entwickeln, im Gegensatz zu den reinen Hydraten, mit denen sie konstitutions- und wohl auch krystallochemisch als Koordinationsverbindungen zusammengehören.

VI. Zusammenfassung und Ergebnisse.

Das Ziel unserer Untersuchung konnte von vornherein nicht viel höher gesteckt werden als dahin, im Gebiete der Erscheinungen, die Reaktionen in Krystallen begleiten, etwas zu „botanisieren“: Es sollten an Krystallen von Substanzen, die durch ihre Zugehörigkeit zum gleichen Element in einem allgemeinen Zusammenhang stehen, aber doch ihrer Natur nach einigermassen verschieden sind und ausserdem durch ihre Farbeigenschaften Aussicht boten, dass auch feinere Veränderungen bei mikroskopischer Betrachtung sich verraten würden, durch Temperaturerhöhung Äusserungen von Reaktionen im Gitter hervorgerufen, in ihren wesentlichen Zügen festgehalten und womöglich gedeutet werden.

Die Beschaffung geeigneten Beobachtungsmaterials, die Ermittlung der für jede Substanz günstigsten Versuchsbedingungen, die Herausarbeitung des Wesentlichen in den nicht immer sogleich einheitlichen und klaren Erscheinungen, die Feststellung ihrer Reproduzierbarkeit und Variation — alles das waren zeitraubendere Aufgaben, als es auf den ersten Blick scheinen mag.

Dementsprechend mussten wir uns damit begnügen, einen Einblick in die Art und die Bedeutung der Veränderungen, die an verschiedenen reagierenden Krystallen sichtbar werden, zu gewinnen und einige Fälle vorzumerken, an denen ein mehr ins Einzelne gehende und auf die Herstellung des Zusammenhangs mit dem chemischen Mechanismus zielende Untersuchung einsetzen kann.

Darüber hinaus lassen sich aber doch auch schon einige allgemeine Ergebnisse und Erfahrungen verzeichnen.

1. Bemerkenswert ist zunächst der individuelle Charakter der Erscheinungen je nach der Stoffart, der allein schon beweist, dass es sich um eine sehr chemische Angelegenheit handelt: kaum zwei der untersuchten Substanzen liefern ganz gleiche Phänomene, selbst wenn die krystallographischen Verhältnisse sowie die chemische Natur der Ausgangsstoffe und Endprodukte sehr ähnlich oder gleich sind. Spezielle

Substanzen sind infolgedessen vielfach an ihren Zersetzungsfiguren erkennbar, — ähnlich wie die Ätzfiguren ja seit langem als spezifische Merkmale einer bestimmten Krystallart dienen.

Diese Verhältnisse sind auch der Grund, warum die Beschreibung der Versuche einigermassen ins Breite gehen und für die einzelnen Substanzen getrennt gegeben werden muss: Voreilige Verallgemeinerungen und Zusammenfassungen würden zu ganz unrichtigen Resultaten führen.

2. Weiter tritt an unserem Beobachtungsmaterial deutlich zu Tage, dass die Reaktionen in Krystallen von den Gitterordnungen beeinflusst werden:

Eine Reaktion tritt u. U. nur auf bestimmten Flächen ein oder durchschreitet solche in bestimmten Richtungen;

begrenzte Reaktionszonen sind in gleichem Sinne auf einer Fläche orientiert;

die Reaktionsräume weisen oft scharfe Umrandungen auf, die mitunter den vorhandenen oder möglichen Krystallumgrenzungen genau entsprechen.

Zu den gerichteten Reaktionen mögen vorläufig auch die in ihrem Wesen nach noch nicht genau erkannten regelmässigen Rissbildungen gezählt werden (z. B. beim Acetat und wasserfreien Formiat, nach *Rinne* auch bei Calciumcarbonat, ebenso gewisse Figuren am Gips), die als Lockerungen des Krystallgefüges auch dann chemische Bedeutung haben, wenn sie nur durch thermische Ausdehnung oder dergleichen hervorgerufen werden, weil man ja nach den hier allgemein zu Grunde gelegten Anschauungen den ganzen Krystall als eine chemische Verbindung zu betrachten hat.

3. Eine ganze Anzahl von Beispielen zeigt die geregelte Verteilung der Reaktionsprodukte innerhalb der Reaktionsräume. Sie sind oft ebenfalls nach krystallographischen Richtungen angeordnet und die Aggregation ihrer Teilchen ist sichtlich vom Ausgangskrystall bestimmt, wie besonders schön auch an den *Grengg*'schen Aufnahmen der Figuren am Gips hervortritt. Andererseits formen zweifellos die Natur des neu entstehenden Stoffes sowie die Art und der Grad seiner Krystallisationsfähigkeit die entstehenden Gebilde (z. B. bei den Zersetzungsprodukten der Schönite oder wiederum beim Gips, wo die neuen Stoffe direkt krystallisieren, während ein zu disperser Ausbildung neigendes Endprodukt (wie Kupfer(II)oxyd) Haufwerke bildet, die sich mehr nach Massgabe des geschaffenen Raumes anzuordnen scheinen.

4. Innerhalb der angeführten Erscheinungen ist noch einmal besonders der Unterschied in der Art des Verlaufs der Reaktionen hervorzuheben, der darin besteht, dass eine Reaktion auf bestimmten Flächen entweder an unregelmässig verteilten Punkten ansetzt und von Keimstellen aus in begrenzten Bezirken vor sich geht, oder gleichmässig und stetig nach Gittergraden durch die Fläche läuft.

Letzteres scheint ausschliesslich bei „Schichtenkrystallen" der Fall zu sein, ersteres zwar auch bei solchen, vorwiegend aber bei Krystallen, wo „Koordinationsgitter" anzunehmen sind (z. B. beim Vitriol, Schönit, Calcit)[1]).

Diesen Beziehungen kann durch Ausnutzung der bei unseren Versuchen gewonnenen Hinweise experimentell weiter nachgegangen werden. Andeutungen über einen Zusammenhang zwischen dem Gang der Reaktion und der Konstitution lassen sich in Einzelfällen den bisherigen Beobachtungen entnehmen (z. B. dem Verhalten des Formiat-hydrates). Die Heranziehung anderer topochemischer Reaktionen (z. B. mit flüssigen Reagentien) sowie eine systematische Abwandlung einzelner, der thermischen Zersetzung unterworfener Verbindungstypen wird hier weiter aufklärend wirken.

Diesem Gesichtspunkt sollte u. a. die Vergleichung der fettsauren Salze (Formiat bis Butyrat) dienen, doch konnten hier noch keine unmittelbaren Resultate erhalten werden.

Die erstgenannte Methode hat dagegen bereits eine beachtenswerte Beziehung in der Beobachtung geliefert, dass die topochemische Umsetzung mit Na(OH) bei ihrer Anwendung auf Vitriol und Schönit ein $Cu(OH)_2$-Gel gibt, das in seinem chemischen Verhalten, vor allem der spontanen Umwandlung in CuO, dem durch Fällung oder elektrolytische Darstellung erhältlichen gelartigen Produkt entspricht, während aus Schichtkrystallen mit derselben Reaktion Hydroxyd-Mosaikkrystalle oder ein sonst geordnetes, nicht mehr spontan umwandelbares Hydroxyd entsteht. Denn dies deutet darauf hin, dass die im Krystall reagierenden Ionen in beiden Fällen verschiedenartig eingebaut sind, etwa so, dass sie im Vitriolkrystall räumlich frei liegen, während in den Schichtkrystallen bereits eine geordnete Zusammenlagerung mehrerer Hydroxydmolekel vorbereitet ist.

5. Schliesslich hat sich ergeben, dass bei der Beurteilung beobachteter Effekte die Komplikationen nicht unbeachtet bleiben dürfen, die aus sonstigen, zwangsläufig mit den Reaktionen verbundenen Umständen folgen: Die Art und die Menge der auftretenden Zersetzungsprodukte, der u. U. stufenweise oder durch zeitweilige Rückbildungen „schwingende" Verlauf, der verschiedene, sich gegenseitig beeinflussende feste Stoffe liefern kann, vor allem aber das Eingreifen vorübergehend auftretender flüssiger Phasen, das z. B. für die Erscheinungen bei der Zersetzung von Hydraten sicher eine wichtige Rolle spielt.

Zum Schluss soll ein Hinweis nicht unterdrückt werden, der unsere Versuche in den weiteren Zusammenhang stellt, in dem sie unternommen wurden.

Die an Krystallen verfolgten Vorgänge, — speziell diejenigen, die als Zersetzungsfiguren sichtbar werden, aber in einem weitern Sinne sicher alle, die sich an den mikroskopischen Körpern zeigen — können als Reaktionen in abgegrenzten Räumen betrachtet werden, und zwar

[1]) Sehr charakteristische Beobachtungen in dieser Beziehung haben wir auch bei dem hier noch nicht behandelten Hexamminkobaltijodid gemacht, das auf Grund einer sehr genauen krystallstrukturellen Analyse von *Hentschel* und *Rinne* (Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig **79** (1927)) unser besonderes Interesse erregt hatte.

solchen, deren Dimensionen denen entsprechen oder nahe kommen, in denen sich die biologischen Reaktionen abspielen, — den organischen Zellen.

Einheiten dieser Grösse lassen sich auch im rein Anorganischen als massgebende Reaktionsräume beobachten, speziell als Vorstufen und Entwicklungsorte „somatoider Bildungsformen", wie sie von *Kohlschütter, Egg* und *Bobtelsky*[1]) studiert und seither mehrfach weiter bearbeitet worden sind[2]). Zu den Prozessen, die zu Somatoiden führen, stellen die Bildung von Zersetzungsfiguren und die Vorgänge innerhalb von Krystallen überhaupt ein Gegenstück dar. Dies wird schlagend beleuchtet durch die Tatsache, dass das Füllwerk der Zersetzungsflecke und auch sonst beobachteter Figuren in ihrer Gestaltung vielfach vollständig somatoiden Bildungen, wie sie auf anderm Wege in flüssigen Medien erhalten werden, gleichen.

---

[1]) Helv. **8**, 703 (1925).
[2]) Helv. **13**, 929 (1930).

Curriculum vitae.

Ich, Max Lüthi, wurde in Bern am 20. März 1904 geboren. Ich durchlief die Schulen meiner Vaterstadt und bestand im Herbst 1923 am Literargymnasium die Reifeprüfung. Mit Ausnahme des Wintersemesters 1925/26, das ich an der Universität Genf verbrachte, lag ich bis Ende Sommersemester 1928 an der Universität Bern dem Studium der Chemie ob.